



Universidade de Aveiro Departamento de Física  
Ano 2009

**MARTA SOFIA DOS  
ANJOS FERREIRA**

**APLICAÇÃO DO MODELO DE KUBELKA-MUNK À  
ANÁLISE DE FILMES SEMICONDUTORES**



Universidade de Aveiro Departamento de Física  
Ano 2009

**MARTA SOFIA DOS  
ANJOS FERREIRA**

**APLICAÇÃO DO MODELO DE KUBELKA-MUNK À  
ANÁLISE DE FILMES SEMICONDUTORES**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Dr. António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho ao Igor. Os Anjos existem...

## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Fernão Rodrigues Vístulo Abreu**  
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

vogal – arguente principal

**Professor Doutor José Maria Longras Figueiredo**  
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Algarve

vogal – orientador

**Professor Doutor António Ferreira da Cunha**  
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Existem algumas pessoas que contribuíram grandemente na concretização deste trabalho. Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor António Cunha, por todo o apoio, paciência e vontade de transmitir conhecimento.

Agradeço também a todo o grupo de investigação pelo apoio, e por estarem lá sempre que necessitei. Em particular, uma nota de agradecimento ao André, que me auxiliou pacientemente ao longo de todo o processo.

Gostaria também de agradecer ao Professor António Luís Ferreira pelas frutuossas discussões acerca da implementação do algoritmo, e ao Professor Anthony Murphy pela disponibilidade e interesse em ajudar, mesmo à distância.

À Catarina, Teresa, Rita, Tiago e Ana, por estarem lá. Pela amizade, pelo apoio. A todos aqueles que se cruzaram comigo ao longo deste percurso, o meu obrigada.

À Catarina, Marta e Otílio, que surgiram na minha vida no momento certo. Não há palavras.

Por fim, e como não poderia deixar de ser, à minha família. Agradeço à Celeste, ao Ricardo, e ao pilar da minha formação, aquela a quem devo tudo, a minha Mãe.

## **palavras-chave**

Reflectância, coeficientes de reflexão, modelo de Kubelka-Munk, modelo de função de distribuição da reflectância bidireccional, modelo de gradiente espectral projectado.

## **resumo**

Com este trabalho, pretendeu-se efectuar a caracterização de alguns parâmetros ópticos de filmes semicondutores, recorrendo a medidas de reflectância difusa, com o objectivo principal de determinar a energia de hiato desses materiais.

Desenvolveu-se um algoritmo computacional com base no modelo de Kubelka-Munk, modificando as expressões originais de acordo com as características do filme e do tipo de iluminação utilizado. Optimizaram-se os resultados, aplicando o método do gradiente espectral projectado. A partir deste método, obtiveram-se os valores dos parâmetros do índice de refração, espessura, coeficiente de dispersão e coeficiente de absorção, a partir do qual se determinou a energia de hiato do material. Testou-se o algoritmo no caso de um filme de dióxido de titânio (fase rutilo) num substrato de titânio, tendo sido possível comparar com os resultados encontrados na literatura. Aplicou-se o mesmo no caso de duas amostras de dióxido de titânio (fase anatáse) depositadas sobre um substrato de molibdénio, tendo-se obtido uma energia de hiato de 3,27 e 3,18 eV.

**keywords**

Reflectance, reflectance coefficients, Kubelka-Munk model, bidirectional reflectance distribution function, spectral projected gradient.

**abstract**

With this work, it was pretended to do the characterization of some optical parameters of semiconductor films, through diffuse reflectance measurements. The main objective was to determine the bandgap energy of those materials. A computational algorithm based on the Kubelka-Munk was developed, modifying the original expressions according to the film characteristics and the sort of illumination used. The results were optimized, applying the spectral projected gradient method. Values for the refraction index, thickness, dispersion and absorption coefficient were obtained. The bandgap energy was determined from the latter parameter. The algorithm was tested for a rutile titanium dioxide film deposited on a titanium substrate, and from these results it was possible to compare with the values from literature. The same algorithm was applied in the case of two samples of anatase titanium dioxide deposited on a molibdenium substrate. A bandgap energy of 3.27 and 3.18 eV was obtained.

# Índice

1.	Introdução .....	1
2.	O Modelo de Kubelka-Munk.....	5
2.1.	Resumo do Modelo de Kubelka-Munk Original .....	6
2.2.	Correcção para a Reflexão à Superfície .....	7
2.3.	Extensão para Radiação Incidente Colimada .....	7
2.4.	Filmes com Superfícies Opticamente Rugosas.....	8
2.4.1.	Nomenclatura Usada.....	8
2.4.2.	Determinação da Reflectância .....	9
2.4.3.	Coeficientes de Dispersão e de Absorção Efectivos, S e K. ....	10
2.4.4.	Determinação dos Coeficientes de Reflexão.....	11
2.4.5.	Reflexão de Luz Colimada numa Superfície Lisa .....	11
2.4.6.	Reflexão de Luz Colimada numa Superfície Rugosa.....	12
2.4.7.	Reflexão de Luz Difusa numa Superfície Rugosa.....	18
2.4.8.	Simulações Numéricas .....	18
2.4.9.	Cálculo da Energia de Hiato de um Semicondutor.....	22
3.	Optimização.....	23
3.1.	Método de Ajuste do Gradiente Espectral Projectado - SPG.....	23
3.1.1.	Restrições às Variáveis .....	24
3.1.2.	Tamanho do Passo da Iteração .....	26
3.1.3.	Técnica de Busca de Linha Não-monótona .....	26
3.2.	Descrição do Algoritmo.....	27
3.3.	Simulações Numéricas .....	29
4.	Caso de Estudo: Aplicação do Método a Dados Experimentais .....	33
4.1.	Procedimento Experimental .....	33
4.2.	Medidas Experimentais sobre um Filme de $\text{TiO}_2$ .....	34
4.3.	Aplicação do Método SPG aos Resultados Experimentais.....	36
5.	Conclusões .....	39
6.	Anexos .....	41
6.1.	Coeficientes de Fresnel para Dois Meios Absorventes .....	41
6.2.	Derivadas Parciais da Reflectância Difusa.....	42
6.3.	Fluxogramas dos algoritmos spg e ls.....	44
7.	Referências .....	47



# 1. Introdução

O estudo das propriedades ópticas de um material tem um papel fundamental na sua caracterização. Quando esse material é um semiconductor, é através destas que é possível determinar a sua estrutura de bandas. De um modo muito simplificado, pode considerar-se a existência de duas bandas de energia: a banda de valência e a banda de condução. Na primeira, de menor energia, todos os estados electrónicos estão ocupados, e se não existirem electrões na banda de condução, o material designa-se por isolador. Já na segunda, a partir do momento em que nela existam electrões livres, irá ocorrer condução. Entre estas duas bandas existe uma gama de energias não acessível aos portadores de carga, sendo designada por energia de hiato, ou em inglês, *bandgap*. Este é um dos parâmetros mais importantes em física de semicondutores, determinando as propriedades eléctricas e ópticas destes materiais [1, 2]. Graças a ele, os electrões excitados permanecem em níveis de energia mais elevados por tempo suficiente para serem usados consoante a aplicação desejada (como corrente eléctrica, ou como corrente térmica, por exemplo). No caso de um metal, não existe esse hiato de energia, então após serem excitados, os electrões decaem muito rapidamente para o estado fundamental através de níveis energéticos intermédios [3]. Na figura 1 encontram-se dois esquemas simplificados de estruturas de bandas. Estes consistem num gráfico de energia,  $E$ , em função do momento,  $k$ , e neles se evidenciam os estados de energia permitidos e proibidos.

Quando o material semiconductor se encontra a baixa temperatura e não iluminado, a banda de valência encontra-se cheia e a de condução vazia. Ao se incidir radiação (fotões) com uma determinada energia, poderão ocorrer três situações. Na primeira, a energia da radiação é inferior à energia do hiato:  $E_g > h\nu$  (em que  $E_g$  é a energia de hiato e  $h\nu$  a energia do fotão incidente). Nesse caso, o material é transparente à radiação e os electrões permanecem na banda de valência. Nas restantes situações, os fotões possuem energia igual ou superior à do hiato,  $E_g \leq h\nu$ , podendo assim excitar os electrões que se encontram na banda de valência. Estes irão atravessar a zona de hiato e passam para a banda de condução, tornando-se o material num condutor. Essa passagem pode ocorrer de um modo directo ou indirecto (figura 1(a) e 1(b), respectivamente). No primeiro caso, apenas é requerida a incidência de um fotão, a transição ocorre sem haver alteração no momento. Já no segundo, de modo a garantir a conservação do momento, é necessária a existência de uma entidade externa, uma vibração da rede com momento  $k_p$ , designada por fonão [1].

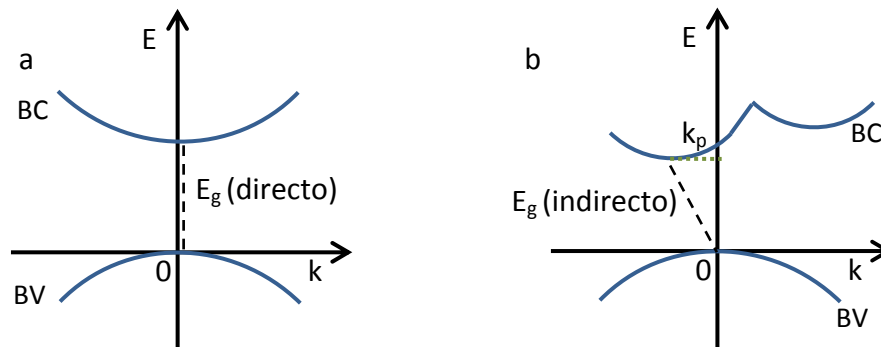


Figura 1 – Representação esquemática de um diagrama de energia em função do momento para um semiconductor com energia de (a) hiato directo e (b) hiato indirecto. BV, BC,  $k_p$  e  $E_g$  correspondem às bandas de valência e de condução, momento do fonão e à energia de hiato, respectivamente. Adaptado da referência [3].

Note-se que a incidência de radiação não é o único modo de excitação dos electrões da banda de valência para a banda de condução. A temperatura também é uma variável fundamental, que influencia o comportamento do semiconductor. O aumento desta pode levar à alteração da energia de hiato. Para além disso, a concentração de portadores obedece a uma distribuição de Boltzmann, a qual depende da temperatura. Em geral, em semicondutores com hiato indirecto, apenas se verifica a absorção de fotões se existir um número suficiente de fonões que permitam a conservação do momento. Como consequência, este tipo de semicondutores possui uma absorção óptica inferior à do de hiato directo, e é mais fortemente dependente da temperatura: quanto mais elevada, maior será a vibração da rede, o que irá induzir a uma maior percentagem de excitação térmica de electrões [3].

No caso de o material em estudo ser depositado sob a forma de filme, é necessário ter em consideração os efeitos da superfície no estudo das suas propriedades ópticas. Esta é usualmente irregular e apresenta defeitos, o que vai introduzir variações na estrutura de bandas do material. Surgem então estados localizados de energia na banda proibida, para onde os electrões da banda de valência podem saltar quando são excitados pela radiação incidente. A esses estados dá-se o nome de armadilhas, em inglês *traps*, as quais irão afectar as propriedades de condução do material, assim como as de absorção, o que poderá ter influência nos resultados aquando da determinação da energia de hiato.

O semiconductor usado como modelo neste trabalho é o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , um óxido metálico que pode apresentar-se em três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e *brookite* [4]. Esta última apresenta uma estrutura ortorrômbica, enquanto as duas primeiras possuem estrutura tetragonal (figura 2). As energias de hiato da fase de anatase, rutilo e *brookite* são muito elevadas, aproximadamente de 3,2 eV, 3,0 eV e 3,4 eV, respectivamente [5]. As várias estruturas do  $\text{TiO}_2$  devem-se à sensibilidade deste material em relação às características do processo de deposição [6].

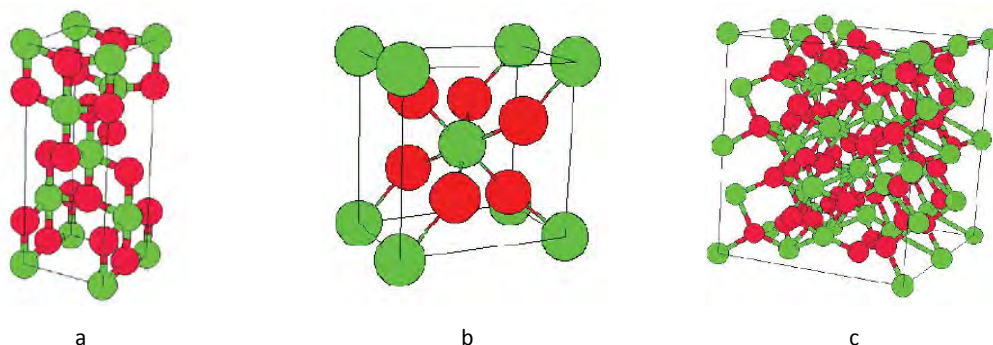


Figura 2 – Representação das três estruturas mais comuns do  $\text{TiO}_2$ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) *brookite*. Os átomos de Ti estão representados a verde, enquanto os átomos de O encontram-se a vermelho. Adaptado da referência [7].

Este material, quando depositado na forma de filme apresenta, geralmente, uma estrutura nanocristalina, é poroso, exibe uma elevada área superficial, e a superfície das suas nanopartículas exibe uma grande quantidade de estados localizados na banda proibida. Estas propriedades tornam-no num material com forte aplicabilidade, principalmente sob a fase anatase e rutilo [8]. Esta última é a mais frequente, e também a mais referenciada na literatura. Entre as diversas aplicações, o  $\text{TiO}_2$  pode ser usado como fotocatalisador [9], em células solares para produção de energia eléctrica [10], como detector de gases [11], em filmes electrocrómicos [12, 13], entre outros.

Actualmente, existem diversas técnicas de determinação das propriedades de absorção, e consequentemente da energia de hiato, que dependem do tipo de semiconductor em causa, bem como das características da amostra e da finalidade que se pretende atribuir ao material em

estudo. Se a amostra for transparente e a sua superfície lisa, pode-se efectuar uma combinação de medidas de transmitância e reflectância. Através destas, e recorrendo a equações que têm em consideração a reflexão e a transmissão em cada interface, é possível determinar o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda da radiação incidente. A partir desse resultado, perto da zona em que ocorre uma diminuição brusca na curva de absorção, é possível determinar a energia de hiato, assim como a distribuição da absorção da luz em profundidade, no interior do semiconductor [14, 15].

Conhecendo a variação do coeficiente de absorção,  $k$ , com o comprimento de onda da radiação incidente, é comum traçar-se uma curva deste parâmetro em função de  $h\nu$ , em que  $h$  corresponde à constante de Planck e  $\nu$  à frequência da radiação. Ajustando os dados à expressão

$$kh\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

onde o índice  $n$  toma o valor de 2 para semicondutores de hiato indirecto, e 1/2 para semicondutores de hiato directo, e  $A$  é uma constante independente da energia do fotão. Extrapolando a zona linear deste gráfico para zero, designado por gráfico de Tauc, obtém-se a energia de hiato do material,  $E_g$  [14, 16].

Quando os filmes são finos e as superfícies lisas, é frequente recorrer-se à técnica de elipsometria espectroscópica, a qual permite uma caracterização das propriedades ópticas, a partir das características da luz reflectida (ou transmitida) pela amostra. Contudo, no caso em que a amostra não absorva fortemente, a precisão desta técnica na determinação do coeficiente de absorção é baixa [14, 17].

No caso em que as amostras são opacas, não é possível aplicar nenhum dos métodos anteriores, uma vez que apenas é possível efectuar medidas de reflectância. É usual recorrer-se a um espectrofotómetro de UV-visível, desde que a amostra (em pó) seja espessa o suficiente (entre 1 a 3mm), para absorver ou dispersar toda a luz incidente e a sua superfície seja lisa. Também pode ser razoável recorrer a este método quando os filmes a analisar são espessos [18, 19].

Nenhum dos métodos mencionados anteriormente se aplica aos filmes aqui estudados, uma vez que estes são opacos e a sua superfície é rugosa. Recorrendo a um modelo radiativo de transferência de dois fluxos, o modelo de Kubelka-Munk, pretende-se estudar as propriedades ópticas das amostras, recorrendo tanto a métodos experimentais, através da medição da reflectância difusa, como a algoritmos computacionais que manipulam os parâmetros físicos, de modo a se obterem valores óptimos para cada caso. O objectivo final será determinar a energia de hiato do material semiconductor em estudo. Para isso, é necessário introduzir modificações ao modelo de Kubelka-Munk original.

Este trabalho divide-se em três partes principais: (i) o desenvolvimento de um algoritmo baseado no modelo de Kubelka-Munk, (ii) a aplicação desse modelo a valores experimentais já reportados em [14, 18, 20] e, por fim, (iii) a aplicação desse mesmo modelo em duas amostras preparadas e caracterizadas em laboratório. A criação do algoritmo acabou por tomar a maior parte do tempo disponível para o desenvolvimento deste estudo, em primeiro lugar, devido à complexidade das equações envolvidas e do raciocínio que se encontra por trás de cada cálculo, e em segundo, devido a certas incoerências que foram sendo encontradas nas referências, as quais se revelaram obstáculos por vezes difíceis de ultrapassar.

Os dados analisados na segunda parte do trabalho referem-se à deposição de uma camada de  $\text{TiO}_2$  (estrutura de rutilo), sobre um substrato de titânio (Ti). Quanto às amostras caracterizadas na terceira parte do trabalho, consistem num filme de  $\text{TiO}_2$  (estrutura de anatáse) depositado sobre um substrato de molibdénio (Mo), o qual foi previamente depositado num

substrato de vidro. É importante salientar que o algoritmo desenvolvido tem uma forte aplicabilidade, não se restringindo apenas a este material. Adequando os valores iniciais requeridos consoante o material que se pretende analisar, é possível obter os seus parâmetros característicos (índice de refração, coeficiente de extinção e absorção, espessura média, coeficiente de dispersão e energia de hiato).

No segundo capítulo efectua-se uma descrição do modelo de Kubelka-Munk e da sua evolução ao longo do tempo. Apresentam-se as expressões dos coeficientes de reflexão de Fresnel, para o caso geral de meios absorventes, os resultados numéricos de reflectância difusa de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre um substrato de Ti, e a sua dependência com os diferentes parâmetros físicos.

No terceiro capítulo, apresenta-se o método de optimização utilizado, designado por método do gradiente espectral projectado, SPG (siglas provenientes do inglês *spectral projected gradient*), e a sua aplicação ao problema em causa. Efectuam-se ajustes de valores teóricos e experimentais que foram extraídos das publicações de Murphy [14, 18, 20].

No quarto capítulo apresentam-se a análise e discussão da aplicação do método no caso de uma aquisição experimental. As conclusões e perspectivas de trabalho futuro são apresentadas no quinto capítulo. No sexto capítulo são incluídos dois anexos, no primeiro demonstra-se a dedução dos coeficientes de Fresnel, e no segundo apresentam-se as expressões para as derivadas parciais da reflectância difusa.

## 2. O Modelo de Kubelka-Munk

A propagação de luz num meio, esteja ele no estado sólido, líquido ou gasoso, é afectada de duas formas. Em primeiro lugar, a sua intensidade irá diminuir à medida que o atravessa. Em segundo, a velocidade de deslocamento da radiação electromagnética será sempre inferior à do vazio. A razão pela qual a intensidade diminui deve-se em grande parte à absorção, embora em algumas circunstâncias a dispersão possa ser importante [21].

Quando ocorre uma mudança no meio de propagação, parte da luz é reflectida e a restante é transmitida através da interface entre os dois meios (fenómeno de refacção). As leis que regem estes dois princípios físicos são as já conhecidas lei da reflexão e lei da refacção, ou de Snell.

Considerando que os meios em que a luz se propaga são transparentes, é usual recorrer a medidas de reflexão e transmissão, determinando o índice de refacção e o coeficiente de extinção como função do comprimento de onda da radiação incidente [15, 22, 23]. Supondo que os meios em causa são absorventes, possuem índices de refacção complexos,  $n_1(\lambda) + ik_1(\lambda)$  e  $n_2(\lambda) + ik_2(\lambda)$ , onde a parte real determina a velocidade da propagação da luz no meio, e a parte imaginária é designada por coeficiente de extinção, o qual determina o coeficiente de absorção [1]. O coeficiente de reflexão na interface entre eles, sob incidência normal, é dado por [24] :

$$r(\lambda) = \frac{\left((n_2(\lambda) - n_1(\lambda))^2 + (k_2(\lambda) - k_1(\lambda))^2\right)}{\left((n_2(\lambda) + n_1(\lambda))^2 + (k_2(\lambda) + k_1(\lambda))^2\right)} \quad (2)$$

Considerando que a luz atravessa a amostra apenas uma vez, a partir da sua espessura,  $h$ , e do coeficiente de transmissão,  $t(\lambda)$ , facilmente se obtém o coeficiente de absorção,  $k(\lambda)$ :

$$t(\lambda) = \exp(-k(\lambda)h) \quad (3)$$

Se os filmes não forem transparentes, as medidas de transmissão deixam de ser aplicáveis, tornando-se deste modo mais difícil determinar as grandezas físicas pretendidas. Nesse contexto, surge a necessidade de recorrer a outros modelos teóricos como o de Kubelka-Munk, desenvolvido na década de 30 do século passado e largamente utilizado desde então. As suas aplicações vão desde o estudo das propriedades ópticas de polímeros com pigmentos [25], tecido humano [26, 27], materiais cristalinos [28], papel [29], indústria da pintura [30], revestimento de painéis solares [30], entre outros.

Antes de se proceder à explicação do modelo propriamente dito, é importante distinguir entre superfície opticamente lisa e opticamente rugosa. A primeira pode reflectir a luz em apenas uma direcção, enquanto a segunda tende a dispersar a luz em várias direcções, de um modo irregular, isto é, essa dispersão poderá ocorrer mais numas direcções do que noutras [31]. É frequente recorrer-se ao critério de Rayleigh, para distinguir os dois conceitos. Este considera que uma superfície é opticamente lisa quando

$$h < \frac{\lambda}{8 \sin \theta_i} \quad (4)$$

em que  $h$  é a altura das irregularidades da superfície,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta_i$  o seu ângulo de incidência [32].

## 2.1. Resumo do Modelo de Kubelka-Munk Original

O modelo original data de 1931 e foi desenvolvido por Paul Kubelka e Franz Munk. Desde então tem vindo a sofrer diversas alterações, à medida que a investigação na área se foi aprofundando e começou a surgir a necessidade de se proceder à generalização das equações.

Inicialmente, considerou-se a deposição de uma camada do material em estudo sobre um substrato, o qual poderia, ou não, ser opaco. Assumiu-se que o meio do material era semelhante ao meio de onde a luz provinha (geralmente ar) e que apenas um lado da amostra era iluminado, por uma fonte de radiação monocromática, embora também fosse possível aplicar a teoria no caso de radiação policromática, uma vez que se assumia que o material não era espectralmente selectivo. Também não foi tida em consideração uma eventual variação da absorção específica ou da dispersão com o comprimento de onda da radiação incidente [33].

Considerou-se a existência de dois fluxos isotrópicos difusos, que se propagavam em direcções opostas, como se pode constatar na figura 3. Foi então introduzido o conceito de constante de absorção,  $K$ , e constante de dispersão,  $S$ , sendo estas específicas para o revestimento em consideração [34]. A importância destas constantes, bem como o seu significado físico, serão aprofundados posteriormente.

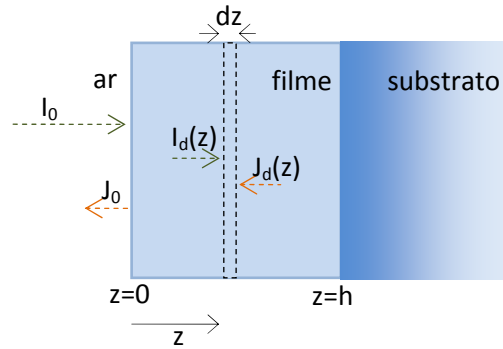


Figura 3 – Esquema da geometria e das condições fronteira em  $z=0$  do modelo de Kubelka-Munk original. A verde e a laranja representam-se a propagação da luz no sentido positivo e negativo do eixo dos  $z$ , respectivamente. Adaptado de [19].

A intensidade de luz difusa que viaja na direcção de incidência designa-se por  $I_d$  e a que viaja na direcção oposta, devido à reflexão e à difracção, designa-se por  $J_d$  [34]. O sistema de equações diferenciais que resultam da consideração da intensidade do fluxo existente numa dada “fatia” do filme de espessura  $dz$ , medida perpendicularmente, e que se encontra a uma distância  $z$  da interface ar-filme, é dado por:

$$\begin{aligned} dI_d &= -(K + S)I_d dz + SJ_d dz \\ -dJ_d &= -(K + S)J_d dz + SI_d dz \end{aligned} \quad (5)$$

Note-se que  $dI$  e  $dJ$  apresentam sinais diferentes devido ao facto de  $J$  aumentar e  $I$  diminuir com o aumento de  $z$  ( $z = 0$  corresponde ao lado iluminado da amostra). Ignorando as reflexões que ocorrem na interface frontal do filme, e considerando que

$$a = \frac{S + K}{S} \quad (6)$$

e

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (7)$$

Substituindo no sistema de equações anterior, obtém-se:

$$\begin{aligned} dI/Sdz &= -aI + J \\ -dJ/Sdz &= -aJ + I \end{aligned} \quad (8)$$

Somando ambos os membros, considerando que  $J/I = r$ , e após alguma manipulação matemática, obtém-se:

$$\frac{dr}{Sdz} = -r^2 + 2ar - 1 \quad (9)$$

Designando por  $r_{dd}^s$  o coeficiente de reflexão difusa para a radiação que atinge a interface filme-substrato [35] e integrando a equação anterior sobre toda a espessura do revestimento, obtém-se [33]:

$$Sh = -\frac{1}{b} \left( \operatorname{arctgh} \frac{a - R_{KM}}{b} - \operatorname{arctgh} \frac{a - r_{dd}^s}{b} \right) \quad (10)$$

$$R_{KM} = \frac{1 - r_{dd}^s(a - b \coth bSh)}{a + b \coth bSh - r_{dd}^s} \quad (11)$$

onde  $R_{KM}$  é a equação de Kubelka-Munk para a reflectância difusa.

## 2.2. Correção para a Reflexão à Superfície

Originalmente, a formulação do modelo não teve em consideração a reflexão parcial da radiação incidente na interface iluminada, nem a reflexão parcial da radiação difusa interna na interface filme-ar, devido à alteração do índice de refração entre os dois meios [30, 35].

Este estudo foi efectuado em 1942 por Saunderson, e embora a correção por ele efectuada não seja a única, ela é a mais usada [30]. Foram introduzidos dois coeficientes de reflexão, um externo e um interno:  $r_{dd}^f$ , para a radiação difusa incidente na interface ar-filme, e  $r_{dd}^b$ , para a radiação difusa na interface filme-ar, respectivamente [25]. A expressão da reflectância difusa corrigida é então dada por

$$R_{dd} = r_{dd}^f + \frac{(1 - r_{dd}^f)(1 - r_{dd}^b)R_{KM}}{1 - r_{dd}^b R_{KM}} \quad (12)$$

## 2.3. Extensão para Radiação Incidente Colimada

Até aqui considerou-se que a luz no interior do filme era difusa, o que apenas pode ocorrer se a radiação incidente também o for. Nesse contexto, Vargas e Niklasson estenderam o modelo original (já com a correção de Saunderson), para o caso de iluminação perpendicular colimada [36]. Efectuaram também uma comparação com o modelo de quatro fluxos, no qual se considera que a radiação no interior do filme se propaga de um modo difuso para cima, difuso para baixo, especular para cima ou especular para baixo [30]. Este modelo é mais geral, contudo mais complexo do ponto de vista de formulação matemática.

Vargas e Niklasson observaram que a diferença entre os dois métodos se deve principalmente à dispersão e absorção das partículas, à concentração destas e à espessura do filme. A modificação por eles efectuada tornou o modelo mais adequado para o caso de filmes

opticamente espessos, fracamente ou não-absorvedores e para filmes com partículas altamente dispersivas, de tamanhos superiores ao comprimento de onda [18, 36].

## 2.4. Filmes com Superfícies Opticamente Rugosas

Mais recentemente, em 2006, Murphy modificou o modelo de Kubelka-Munk de modo a que fosse possível usá-lo para determinar a reflectância de revestimentos com superfícies opticamente rugosas, quando iluminadas com radiação colimada [18]. A geometria do problema encontra-se esquematizada na figura 4.

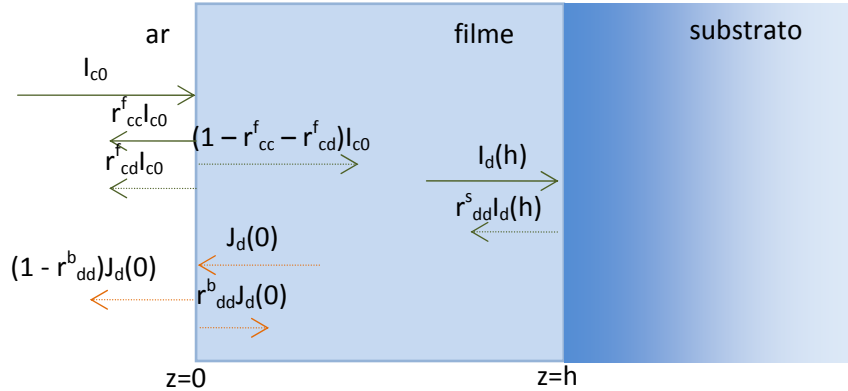


Figura 4 – Esquema da geometria e das condições de fronteira em  $z = 0$  e  $z = h$  do modelo de Kubelka-Munk modificado por Murphy. A luz colimada é representada por setas a cheio e a luz difusa por setas a tracejado. A verde e a laranja representa-se a luz a propagar-se no sentido positivo e negativo do eixo dos  $z$ , respectivamente. Adaptado de [18].

A disposição das camadas é em tudo semelhante à descrita na secção 2.1, considerando-se que a luz que incide na amostra viaja no sentido positivo do eixo dos  $z$  e é colimada. Consoante a rugosidade óptica da superfície, a luz por esta reflectida pode ser colimada, difusa ou parcialmente colimada e parcialmente difusa, enquanto a luz transmitida é principalmente difusa. Tal como já foi mencionado anteriormente, para aplicar o modelo de dois fluxos, é necessário considerar que a luz no interior do filme é difusa. Contudo, considera-se que a luz reflectida na superfície frontal é constituída pelas componentes colimada e difusa. Embora este pressuposto possa parecer inconsistente com o anterior, na realidade não só permite verificar a sua validade como também aumentar generalidade do modelo. Por exemplo, em filmes com uma superfície frontal opticamente lisa, mas que são fortemente dispersores, a luz reflectida pode ser parcialmente colimada enquanto a luz no interior do filme é difusa. Também é vantajoso usar estas aproximações uma vez que o espectrofotómetro usado permite efectuar a medição de ambas as componentes da reflectância [18].

### 2.4.1. Nomenclatura Usada

Embora já tenham sido introduzidas algumas das variáveis usadas neste método, é útil concentrar as suas definições nesta secção, para facilitar a leitura do resto da descrição do modelo. Em primeiro lugar, é importante distinguir entre reflectância e coeficientes de reflexão. A primeira, designada pela letra  $R$ , é dada pela razão entre o fluxo reflectido e o fluxo incidente [37], e é referente à reflexão de luz do sistema filme-substrato [18]. Por sua vez, os coeficientes de reflexão, designados por  $r$ , são dados pela razão entre as amplitudes das ondas reflectida e incidente [38], sendo relativos apenas à reflexão numa única superfície. Dado que a luz incidente é colimada, enquanto a luz no interior do filme é difusa, é necessário ter em atenção quatro



coeficientes de reflexão diferentes, identificados do seguinte modo:  $r_{cc}^f$ ,  $r_{cd}^f$ ,  $r_{dd}^s$  e  $r_{dd}^b$ . Os índices  $c$  e  $d$  correspondem a luz colimada e difusa, respectivamente, e os índices  $f$ ,  $b$  e  $s$ , consoante a reflexão em causa se dê na superfície frontal, ou traseira do filme (em  $z = 0$ ), ou na parte frontal do substrato (em  $z = h$ ), respectivamente [18]. Então, a título de exemplo, o coeficiente  $r_{cd}^f$  deverá ser lido como coeficiente de reflexão de luz colimada em luz difusa na superfície frontal do filme.

## 2.4.2. Determinação da Reflectância

As equações diferenciais (3) descrevem o balanço de energia entre a luz difusa no sentido positivo e no sentido negativo do eixo dos  $z$ . A solução geral dessas equações é dada por:

$$I_d(z) = C_1 \exp(-Sbz) + C_2 \exp(Sbz) \quad (13)$$

$$J_d(z) = (a - b)C_1 \exp(-Sbz) + (a + b)C_2 \exp(Sbz) \quad (14)$$

onde  $a$  e  $b$  foram definidos nas equações (6) e (7),  $C_1$  e  $C_2$  são constantes determinadas através das seguintes condições fronteira:

$$I_d(0) = (1 - r_{cc}^f - r_{cd}^f)I_{c0} + r_{dd}^b J_d(0) \quad (15)$$

e

$$J_d(h) = r_{dd}^s I_d(h) \quad (16)$$

Resolvendo as equações anteriores, obtém-se as seguintes expressões para as constantes  $C_1$  e  $C_2$ :

$$C_1 = \frac{(1 - r_{cc}^f - r_{cd}^f)(a + b - r_{dd}^s)I_{c0} \exp(Sbh)}{b(1 - r_{dd}^b r_{dd}^s) \cosh(Sbh) + (a - r_{dd}^s - r_{dd}^b + ar_{dd}^b r_{dd}^s) \sinh(Sbh)} \quad (17)$$

e

$$C_2 = \frac{(1 - r_{cc}^f - r_{cd}^f)(r_{dd}^s - a + b)I_{c0} \exp(-Sbh)}{b(1 - r_{dd}^b r_{dd}^s) \cosh(Sbh) + (a - r_{dd}^s - r_{dd}^b + ar_{dd}^b r_{dd}^s) \sinh(Sbh)} \quad (18)$$

Por fim, substituindo nas equações (13) e (14), a intensidade de luz difusa na direcção positiva do eixo dos  $z$  é dada por:

$$I_d(z) = \frac{\{(1 - r_{cc}^f - r_{cd}^f)I_{c0}[b \cosh(Sbh - Sbz) + (a - r_{dd}^s) \sinh(Sbh - Sbz)]\}}{b(1 - r_{dd}^b r_{dd}^s) \cosh(Sbh) + (a - r_{dd}^s - r_{dd}^b + ar_{dd}^b r_{dd}^s) \sinh(Sbh)} \quad (19)$$

e a intensidade de luz difusa na direcção negativa do eixo dos  $z$  é obtida através da expressão:

$$J_d(z) = \frac{\{(1 - r_{cc}^f - r_{cd}^f)I_{c0}[b r_{dd}^s \cosh(Sbh - Sbz) + (1 - ar_{dd}^s) \sinh(Sbh - Sbz)]\}}{b(1 - r_{dd}^b r_{dd}^s) \cosh(Sbh) + (a - r_{dd}^s - r_{dd}^b + ar_{dd}^b r_{dd}^s) \sinh(Sbh)} \quad (20)$$

A reflectância total do sistema filme e substrato é dada pela soma entre a reflectância colimada,  $R_{cc}$ , e a reflectância difusa,  $R_{cd}$ . A primeira corresponde à componente reflectida colimada do fluxo radiativo incidente normalizado ao fluxo radiativo incidente total [18]:

$$R_{cc} = r_{cc}^f \quad (21)$$

Já a reflectância difusa é dada pela soma da componente reflectida do fluxo radiativo incidente e o fluxo difuso que é transmitido na direcção negativa do eixo dos  $z$ , em  $z = 0$ , e normalizadas ao fluxo radiativo incidente:

$$R_{cd} = \frac{r_{cd}^f I_{c0} + (1 - r_{dd}^b) J_d(0)}{I_{c0}} \quad (22)$$

Recorrendo à equação (20), para  $z = 0$ , e substituindo na anterior, obtém-se:

$$R_{cd} = r_{cd}^f + \frac{(1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)(1 - r_{dd}^b) R_{KM}}{1 - r_{dd}^b R_{KM}} \quad (23)$$

Esta expressão é semelhante à equação (12), obtida por Saunderson para a reflectância difusa no caso de iluminação difusa [18]. A reflectância difusa de Kubelka-Munk é dada pela equação (11).

### 2.4.3. Coeficientes de Dispersão e de Absorção Efectivos, $S$ e $K$ .

O Modelo de Kubelka-Munk investiga as propriedades de absorção e dispersão da radiação de um material semiconductor numa camada depositada sobre um determinado substrato. Para tal, é introduzido um coeficiente efectivo de dispersão,  $S$ , e um coeficiente efectivo de absorção,  $K$ . O coeficiente efectivo de dispersão está relacionado com o coeficiente de dispersão intrínseco por unidade de comprimento,  $s$ , através da equação

$$S = 2(1 - \zeta)s \quad (24)$$

onde  $\zeta$  é designado por razão de dispersão no sentido positivo e é definido como a razão entre a energia dispersa por uma partícula no hemisfério positivo e a energia dispersa total. Quando as partículas que compõem o filme apresentam dimensões superiores ao comprimento de onda, estas encontram-se muito próximas e existe coerência no seu comportamento. Então, a luz que nelas incide irá sofrer interferência construtiva, ocorrendo forte dispersão: a dispersão de Mie. Nesse caso, a dispersão é independente do comprimento de onda da radiação incidente e  $1/2 < \zeta < 1$  [37]. Se as partículas possuem diâmetro da ordem de grandeza do comprimento de onda, isto é, inferiores a  $\lambda/15$ , o tipo de dispersão envolvido designa-se por dispersão de Rayleigh. Nesta situação, as partículas encontram-se distribuídas aleatoriamente no espaço, mais distanciadas entre si. Então o comportamento já não será coerente, uma vez que as ondas que interferem nas extremidades do filme já não estão em fase com as restantes. Como consequência, a dispersão diminui. Este é um caso limite da dispersão de Mie para partículas de pequenas dimensões, e  $\zeta = 1/2$  [18, 37].

Em relação ao coeficiente de absorção efectivo, este relaciona-se com o coeficiente de absorção intrínseco por unidade de comprimento,  $k$ , através da expressão

$$K = \varepsilon k \quad (25)$$

em que  $\varepsilon$ , corresponde ao factor de isotropia. Considera-se que o comprimento médio do caminho que a luz difusa percorre ao atravessar uma distância  $dz$  é  $\varepsilon dz$ . Para a luz colimada,  $\varepsilon = 1$ , enquanto para luz difusa semi-isotrópica (isotrópica apenas na direcção de propagação),  $\varepsilon = 2$  [18, 35]. Numa fase inicial, ir-se-á considerar que  $\zeta = 1/2$  e  $\varepsilon = 2$ , de modo a que  $S = s$  e  $K = 2k$  [18]. Os valores considerados para estes coeficientes serão estudados com maior detalhe posteriormente.

#### 2.4.4. Determinação dos Coeficientes de Reflexão

A determinação dos coeficientes de reflexão anteriormente mencionados depende do tipo de superfície em causa. Por um lado, esta pode ser opticamente lisa, e a luz reflectida é concentrada em torno da direcção especular [31]. Aí recorre-se aos coeficientes de Fresnel mais comuns, que podem ser consultados em livros de óptica [19, 37, 39]. Por outro lado, se a superfície for opticamente rugosa, o tratamento terá que ser mais cuidado, uma vez que é necessário ter em conta a geometria da formação de imagens, bem como a da iluminação. Existem duas abordagens diferentes a este problema: uma baseada em óptica física (modelo de Beckmann-Spizzichino) e outra em óptica geométrica (modelo de Torrance-Sparrow) [18]. A primeira estuda a reflexão da luz incidente recorrendo à teoria de ondas electromagnéticas, sendo mais complexa do ponto de vista matemático. Já a segunda, embora matematicamente mais simples, apenas considera radiação electromagnética de baixos comprimentos de onda (muito inferiores às dimensões das irregularidades da superfície) para simplificar o problema [31]. Muitas vezes esta aproximação não é válida, por isso ir-se-á recorrer à abordagem mais geral [18].

#### 2.4.5. Reflexão de Luz Colimada numa Superfície Lisa

Quando o critério de Rayleigh é satisfeito, e a superfície em estudo é opticamente lisa, a luz colimada incidente assim se irá manter aquando da reflexão. Nesse caso, usam-se os coeficientes de reflexão de Fresnel. Na bibliografia é comum encontrarem-se as equações para os casos mais simples, em que os meios não são absorventes (por exemplo, [37]), ou então apenas um dos meios o é. (por exemplo, [18, 19]) Contudo, neste trabalho considerou-se a situação mais geral, em que ambos os meios podem ser absorventes e a incidência de luz pode ser efectuada em qualquer ângulo, entre 0 e  $\pi/2$ . A demonstração dos coeficientes usados encontra-se no anexo 6.1, enquanto nesta secção se apresentam apenas os resultados finais.

Considere-se que os meios possuem índices de refacção complexos,  $n_1+ik_1$  e  $n_2+ik_2$ , em que  $n_1$  e  $n_2$  correspondem à parte real do índice de refacção, e  $k_1$  e  $k_2$ , ao coeficiente de extinção do primeiro e do segundo meio, respectivamente. Designando por  $r^{\parallel}(\theta_i)$  e  $r^{\perp}(\theta_i)$ , respectivamente, coeficiente de reflexão de luz polarizada com o campo eléctrico paralelo e perpendicular ao plano de incidência, e sendo  $\theta_i$  referente ao ângulo de incidência [18, 19, 37, 39], é demonstrado em anexo que

$$r^{\perp}(\theta_i) = \frac{\cos^2(\theta_i) + a^2 + b^2 - 2a \cos(\theta_i)}{\cos^2(\theta_i) + a^2 + b^2 + 2a \cos(\theta_i)} \quad (26)$$

e que o coeficiente de reflexão paralelo é dado por:

$$r^{\parallel}(\theta_i) = r^{\perp}(\theta_i) \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin(\theta_i) \tan(\theta_i) + \sin^2(\theta_i) \tan^2(\theta_i)}{a^2 + b^2 + 2a \sin(\theta_i) \tan(\theta_i) + \sin^2(\theta_i) \tan^2(\theta_i)} \quad (27)$$

onde

$$\begin{aligned} a^2 + b^2 &= zz^* \\ 2a &= z + z^* \end{aligned} \quad (28)$$

e

$$z = \sqrt{\left(\frac{n_2 + ik_2}{n_1 + ik_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_i} \quad (29)$$

Sendo  $z^*$  o complexo conjugado de  $z$ . O coeficiente de reflexão de Fresnel para radiação não-polarizada é dado pela média entre as equações (26) e (27):

$$r_F(\theta_i) = \frac{1}{2} [r^{\parallel}(\theta_i) + r^{\perp}(\theta_i)] \quad (30)$$

Com o intuito de confirmar a validade das expressões anteriores, aplicaram-se a dois casos específicos, semelhantes aos referidos na referência [19]. Os resultados obtidos são apresentados na figura 5, onde as linhas a cheio e a tracejado representam o coeficiente de reflexão de Fresnel perpendicular e paralelo, respectivamente. A vermelho apresenta-se o caso de uma interface de silício-mercúrio ( $n_1 < n_2$ ) em que se considera que há absorção no segundo meio ( $k_2 = 4\pi/3$ ), e a azul o caso em que o segundo meio possui um índice de refração inferior ao primeiro, sendo ambos não-absorventes. Os resultados obtidos são em tudo semelhantes aos que constam na dita referência.

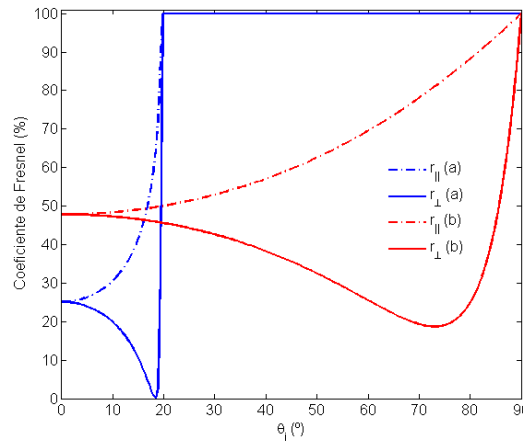


Figura 5 – Coeficientes de Fresnel perpendicular ( $R_{\perp}$ ) e paralelo ( $R_{||}$ ), em função do ângulo de incidência para (a)  $n_1=4$ ,  $n_2=1.33$ ,  $k_1=k_2=0$  e (b)  $n_1=1.62$ ,  $n_2=3.5$ ,  $k_1=0$  e  $k_2=4\pi/3$ .

#### 2.4.6. Reflexão de Luz Colimada numa Superfície Rugosa

A determinação dos coeficientes de reflexão de luz colimada numa superfície opticamente rugosa baseia-se no modelo desenvolvido por He *et al* [40]. Este tem como base as expressões derivadas por Beckmann e Spizzichino [32], as quais foram generalizadas para o caso de existência de efeitos de sombra e de máscara (figura 6). Esses efeitos são criados por partes adjacentes da superfície que podem obstruir tanto a onda incidente num dado local, como a que dele é dispersa, reduzindo deste modo a quantidade de luz reflectida [40]. Esses efeitos são funções dos ângulos de incidência e reflexão [31].

É muito raro conhecer a geometria completa de uma superfície reflectora, e como tal, é necessário recorrer a métodos estatísticos para obter determinados valores, como a altura média do filme,  $z$ , valor quadrático médio (*rms – root mean square*) da rugosidade da superfície,  $\sigma_0$ , e o comprimento de autocorrelação,  $\tau$ , que corresponde a uma medida de espaçamento entre picos, tal como se encontra esquematizado na figura 6 [40].

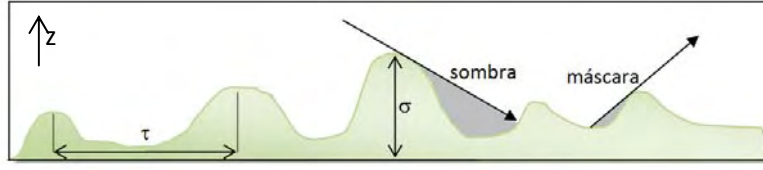


Figura 6 – Esquema da geometria da superfície, onde se evidenciam os parâmetros  $\sigma$  (rugosidade da superfície) e  $\tau$  (comprimento de autocorrelação), assim como o efeito de sombra e de máscara. Adaptado de [40].

Assume-se que a distribuição de alturas na superfície é gaussiana e espacialmente isotrópica. Assim, a probabilidade de que um ponto da superfície esteja dentro do intervalo  $z$  e  $z+dz$  é dada por:

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (31)$$

A altura média é  $z=0$  e a rms do declive da superfície é proporcional a  $\sigma_0/\tau$ . O cálculo do campo eléctrico numa superfície rugosa revela-se uma tarefa complexa, uma vez que é necessário ter em consideração os efeitos de difracção e interferência. Nesse contexto, surge a aproximação de Kirchhoff, também designada por aproximação do plano tangente, na qual se considera que o valor do campo eléctrico num dado ponto à superfície é igual ao que existiria se esta fosse substituída por um plano tangente [40]. Assume-se então que o raio de curvatura das irregularidades da superfície é elevado, quando comparado com o comprimento de onda da radiação incidente [31]. Thorsos demonstrou que a aproximação é precisa para  $\tau/\lambda \gtrsim 1$  e quando se usa um tratamento de sombras adequado [18].

Os integrais que se apresentam em seguida são determinados considerando que as superfícies ou são muito rugosas do ponto de vista óptico, isto é,  $(2\pi\sigma/\lambda)^2 \gg 1$ , onde  $\sigma$  é a rugosidade efectiva da superfície, ou que estas possuem declives suaves, ou seja,  $(\sigma/\lambda)^2 \ll 1$ . Despreza-se a ocorrência de múltiplas reflexões à superfície, o que se verifica quando a superfície é opticamente lisa [18].

Segundo He *et al.*, [40], o coeficiente de reflexão  $r$  é obtido através da função de distribuição de reflectância bidireccional (BRDF, do inglês *bidirectional reflectance distribution function*),  $\rho$ , pela expressão:

$$r = \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi/2} \rho \cos\theta_i \cos\theta_r \sin\theta_r d\theta_r d\phi_r \quad (32)$$

As coordenadas usadas neste modelo apresentam-se na figura 7:

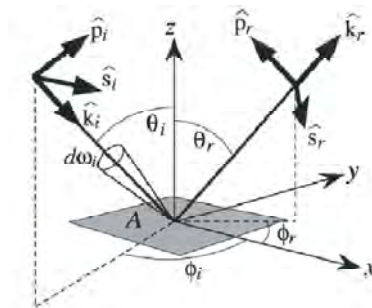


Figura 7 – Coordenadas de iluminação e reflexão usadas no modelo BRDF [40].

No caso de luz não polarizada, a BRDF é dada pela soma entre a componente especular e a componente difusa:

$$\rho = \rho_s + \rho_d \quad (33)$$

em que a componente especular é dada por

$$\rho_s = \frac{r_F(\theta') \exp(-g) Z}{\cos(\theta_i) d\omega_i} \Delta \quad (34)$$

onde  $\theta$  é o ângulo polar de incidência,  $d\omega_i$  é o ângulo sólido de incidência e  $\Delta$  é uma função delta, igual à unidade no cone de reflexão especular e zero na restante área. Por sua vez,  $r_F(\theta')$  é o coeficiente de reflexão de Fresnel avaliado no ângulo de bissecção:

$$\theta' = \cos^{-1}(|\widehat{k_r} - \widehat{k_i}|/2) \quad (35)$$

A componente difusa é obtida através da expressão:

$$\rho_d = \frac{r_F(\theta') G Z D}{\pi \cos(\theta_i) \cos(\theta_r)} \quad (36)$$

onde  $\theta_r$  corresponde ao ângulo polar de reflexão. Seja  $\phi_r$  o ângulo azimutal de reflexão, e assumindo que o ângulo azimutal de incidência,  $\phi_i=0$ , o factor geométrico,  $G$ , é dado por:

$$G = \frac{4(1 + \cos\theta_i \cos\theta_r - \sin\theta_i \sin\theta_r \cos\phi_r)^2}{(\cos\theta_i + \cos\theta_r)^2} \quad (37)$$

A função de rugosidade da superfície depende tanto do ângulo de incidência como do ângulo de reflexão, e é obtida através da equação:

$$g = \left[ \frac{2\pi\sigma}{\lambda} (\cos\theta_i + \cos\theta_r) \right]^2 \quad (38)$$

Deste modo, é possível determinar a função de distribuição,  $D$ :

$$D = \frac{\pi^2 \tau^2}{4\lambda^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{g^m \exp(-g)}{m! m} \exp\left(\frac{-v_{xy}^2 \tau^2}{4m}\right) \quad (39)$$

onde

$$v_{xy} = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin^2 \theta_i - 2 \sin \theta_i \sin \theta_r \cos \phi_r + \sin^2 \theta_r)^{1/2} \quad (40)$$

O cálculo da função de distribuição envolve valores muito elevados para  $m$ , podendo causar problemas numéricos. Usam-se então as aproximações apresentadas por Nayar *et al.* [31], para o caso em que a superfície é lisa, em que  $g \ll 1$ :

$$D \cong \frac{\pi^2 \tau^2}{4\lambda^2} \exp(-g) g \exp\left(\frac{-v_{xy}^2 \tau^2}{4}\right) \quad (41)$$

e para o caso em que a superfície é rugosa,  $g \gg 1$ :

$$D \cong \frac{\pi^2 \tau^2}{4\lambda^2} \frac{1}{g} \exp\left(\frac{-v_{xy}^2 \tau^2}{4g}\right) \quad (42)$$

Dada a rugosidade da superfície, é de esperar que ocorram efeitos de sombra e de máscara, tal como já foi mencionado anteriormente. De modo a considerar esse facto, He *et al* introduziram o conceito de rugosidade efectiva, dada pela expressão:

$$\sigma = \sigma_0(1 + z_0^2/\sigma_0^2)^{-1/2} \quad (43)$$

Esta permite a consideração da média da superfície apenas nas suas partes visíveis e iluminadas. Torna-se de grande importância para ângulos de incidência ou de reflexão baixos, em que irá tomar valores substancialmente inferiores aos da rugosidade  $\sigma_0$ . Na equação anterior,  $z_0$  é obtido através da raiz da seguinte equação:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}z = \frac{\sigma_0}{4}(K_i + K_r)\exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (44)$$

e

$$\begin{aligned} K_i &= \tan\theta_i \operatorname{erfc}(\tau \cot\theta_i/2\sigma_0) \\ K_r &= \tan\theta_r \operatorname{erfc}(\tau \cot\theta_r/2\sigma_0) \end{aligned} \quad (45)$$

Dada a natureza da equação (44), não é possível determinar algebricamente os seus zeros. Para além disso, é necessário ter em atenção a sua dependência com os ângulos de incidência e reflexão: para cada ângulo existe uma raiz diferente. Ao longo de todo o estudo, considerou-se que  $\theta_i=0$  (incidência normal), efectuando-se um estudo mais exaustivo desta expressão e da sua dependência com o ângulo de reflexão. Do ponto de vista de cálculo numérico, as raízes foram determinadas recorrendo à função *fzero* do MatLab, usando as seguintes linhas de código:

```
for i= 1:length(theta_r)
    Kr(i)= tan(theta_r(i)).*erfc((tau.*cot(theta_r(i)))./(2.*sigma0));
    z0(i) = fzero(@(z) fzer(z,Kr(i), sigma0),100);
end
```

em que *fzer* é uma função dada por

```
function F = fzer(z,Kr,sigma_0)
```

```
F =(sigma_0./4).*(Kr).*exp(-(z.*z)./(2.*sigma_0.*sigma_0)) -
sqrt(pi./2).*z ;
```

onde se considerou que  $K_i = 0$ . Na figura 8 apresentam-se dois gráficos exemplificativos desse comportamento.

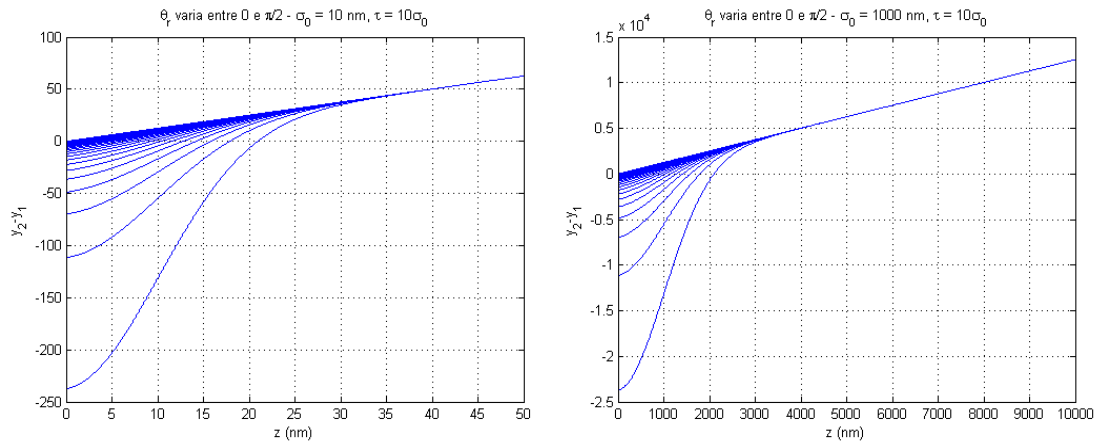


Figura 8 – Dependência de  $y_2 - y_1 = \sigma_0/4(K_i + K_r)\exp(-z^2/2\sigma_0^2) - \sqrt{\pi/2}z$  com a altura da superfície, considerando uma rugosidade de superfície média de 10 e 1000 nm, e  $\tau/\sigma_0 = 10$ . Cada curva representa um ângulo de reflexão diferente, entre 0 e  $\pi/2$ .

Verifica-se que com o aumento de  $\sigma_0$ ,  $z$  também vai aumentar, e que não existe grande influência com o declive da superfície,  $\tau/\sigma_0$ . Nas expressões anteriores, a função *erfc* é o complementar da função de erro, dado genericamente por [41]:

$$erfc(x) = 1 - erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-u^2} du \quad (46)$$

A função de sombra,  $Z$ , é a fracção da superfície que tanto é iluminada como vista, a qual é obtida pelo produto entre a função de sombra correspondente à radiação incidente e a da radiação reflectida.

$$Z_i(\theta_i) = \frac{\left[1 - \frac{1}{2}erfc(\tau \cot\theta_i/2\sigma_0)\right]}{\Lambda(\cot\theta_i) + 1} \quad (47)$$

$$Z_r(\theta_r) = \frac{\left[1 - \frac{1}{2}erfc(\tau \cot\theta_r/2\sigma_0)\right]}{\Lambda(\cot\theta_r) + 1}$$

em que

$$\Lambda(\cot\theta) = \frac{1}{2} \left[ \frac{2\sigma_0}{\sqrt{\pi}\tau\cot\theta} - erfc\left(\frac{\tau\cot\theta}{2\sigma_0}\right) \right] \quad (48)$$

As equações de BRDF, (34) e (36), ficam deste modo completamente definidas. Na prática, estas expressões simplificam substancialmente, uma vez que se considera incidência normal ( $\theta=0$ ), o que, por consequência, torna a função BRDF independente do ângulo azimutal,  $\phi$ , que consta nas equações (37) e (40).

O coeficiente de reflexão total pode ser dividido nas suas componentes especular e difusa:

$$r = r_s + r_d \quad (49)$$

Usando as equações (32) e (36), a componente difusa do coeficiente de reflexão total é dada por:

$$r_d = \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi/2} \rho_d \cos\theta_i \cos\theta_r \sin\theta_r d\theta_r d\phi_r \quad (50)$$

No caso da componente especular,  $\theta_r = \theta_i$  e  $\phi_r = \pi$ , o que implica que  $\theta = \theta_i$ . Para além disso, para uma superfície perfeitamente reflectora do tipo espelho,  $r_F(0)=1$  e  $r_s=1$ . Então, no caso de superfícies opticamente rugosas, o coeficiente de reflexão especular é dado por:

$$r_s = r_F(\theta_i) \exp(-g)Z \quad (51)$$

Na figura 9 apresenta-se um gráfico da dependência angular do integrando da expressão (50), para a situação em que  $\theta_i=0$  e para um comprimento de onda de radiação incidente de 500 nm. Observa-se uma grande dependência do integrando como inverso do declive médio da superfície,  $\tau/\sigma_0$ , e uma fraca dependência com  $\sigma_0$ . Isto significa que o coeficiente de reflexão difusa depende fortemente do declive das superfícies, não tanto da altura das imperfeições. É de notar que o integrando é nulo para  $\theta_r=0$ , uma vez que neste caso a reflexão é considerada como especular. Contudo, e nomeadamente no caso de  $\tau/\sigma_0$  ser elevado, o seu valor aumenta consideravelmente para baixos ângulos de reflexão. Isto significa que uma grande parte da reflexão de luz difusa se dá para ângulos mais próximos de zero do que para ângulos superiores [18].



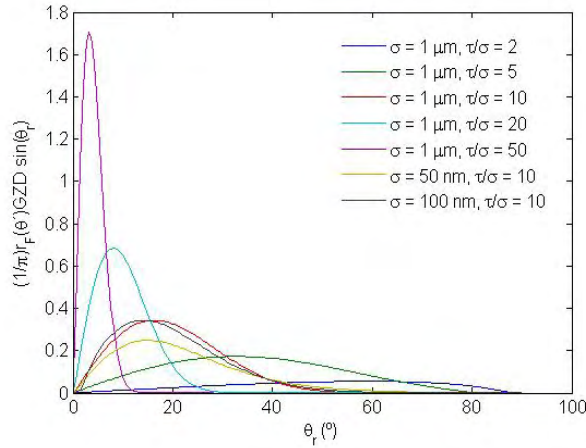


Figura 9 – Dependência do integrando na expressão do coeficiente de reflexão difuso com o ângulo de reflexão, para diferentes valores de rugosidade média e inverso do declive médio da superfície. Assume-se que o coeficiente de reflexão de Fresnel para incidência normal é de 100% e o comprimento de onda é de 500 nm.

As medidas de reflectância foram realizadas recorrendo a um espectrofotômetro com uma esfera integradora. Neste caso, a luz colimada incidente tem um ângulo de incidência,  $\theta_i = 0$  e considera-se que a luz reflectida num cone de aceitação de ângulo de aceitação  $2\psi$ , centrado em torno de  $\theta_r = 0$  é medida como luz especular reflectida [18] (figura 10).

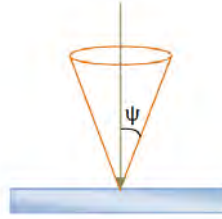


Figura 10 – Ilustração da luz colimada que incide na amostra (seta a verde) e do cone de aceitação da luz reflectida colimada (cone a laranja), considerando que  $\theta_i = \theta_r = 0$ .

Atendendo a esta geometria, o coeficiente de reflexão de luz colimada em luz colimada requerido pelo modelo de Kubelka-Munk é dado por:

$$r_{cc}^f = r_s + r_d|_{\theta_r \leq \psi} \quad (52)$$

Isto é, no interior do cone de aceitação é necessário ter em atenção as componentes especular e difusa da luz que é reflectida. Fora dos limites desse cone, a luz reflectida é difusa, e o coeficiente de reflexão é:

$$r_{cd}^f = r_d|_{\theta_r > \psi} \quad (53)$$

Considerando que  $r_F(\theta_i) = r_F(0)$ , a BRDF é independente do ângulo azimutal,  $\phi_r$ , e  $Z=1$  para reflexão especular, através das expressões (50) e (51) obtém-se:

$$r_{cc}^f = r_F(0)\exp(-g) + 2 \int_0^\psi r_F(\theta_r/2)GZD\sin\theta_r d\theta_r \quad (54)$$

e

$$r_{cd}^f = 2 \int_\psi^{\pi/2} r_F(\theta_r/2)GZD\sin\theta_r d\theta_r \quad (55)$$

No cálculo dos coeficientes de reflexão de Fresnel que constam nas equações anteriores, recorreu-se às expressões apresentadas na secção anterior, considerando que  $N_1$  é o índice de refração do ar, e  $N_2$  o índice de refração do revestimento.

### 2.4.7. Reflexão de Luz Difusa numa Superfície Rugosa

A luz difusa reflectida numa superfície opticamente rugosa assim o permanece, e o coeficiente de reflexão é determinado usando uma média angular sobre todos os ângulos de incidência do coeficiente de reflexão de Fresnel (expressões apresentadas na secção 2.4.5) [18]:

$$r_{dd} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} r_F(\theta_i) d\theta_i \quad (56)$$

Considerando o valor médio sobre todos os ângulos de incidência, e que no caso de uma superfície rugosa as múltiplas reflexões à superfície são ignoradas, a luz total reflectida pode ser aproximada à de uma superfície opticamente lisa. Por esse motivo, os coeficientes de reflexão são semelhantes em ambos os casos. Para um filme com índice de refração complexo  $N_c = n_c + ik_c$ , depositado sobre um substrato com índice de refração complexo  $N_s = n_s + ik_s$ , os coeficientes de reflexão difusa na superfície traseira do filme e na superfície frontal do substrato são dados por [18]:

$$\begin{aligned} r_{dd}^b &= r_{dd}(N_1 = N_c, N_2 = N_{ar}) \\ r_{dd}^s &= r_{dd}(N_1 = N_c, N_2 = N_s) \end{aligned} \quad (57)$$

Note-se que o índice de refração do ar apenas possui parte real, sendo considerado neste caso igual à unidade.

### 2.4.8. Simulações Numéricas

Recorrendo aos dados da referência [18], apresentados na figura 11 (a), determinaram-se os quatro coeficientes de reflexão mencionados anteriormente,  $r_{cd}^f$ ,  $r_{cc}^f$ ,  $r_{dd}^b$  e  $r_{dd}^s$ , para um filme de  $\text{TiO}_2$  com estrutura de rutilo, depositado sobre um substrato de Ti. Para isso, recorreu-se às equações (54 – 57), e obtiveram-se os resultados que constam na figura 11 (b). Considerou-se que o cone de aceitação tinha uma largura de meio ângulo  $\psi = 3.2^\circ$ , a rugosidade média da superfície era de  $\sigma_0 = 570 \text{ nm}$ , e o comprimento de autocorrelação,  $\tau = 6480 \text{ nm}$ .

Verifica-se que a componente difusa da reflexão na superfície frontal da amostra,  $r_{cd}^f$  é muito superior à componente especular,  $r_{cc}^f$ , como seria de esperar. Então, a luz que é transmitida para o interior do filme é principalmente difusa, o que possibilita a aplicação do modelo modificado de Kubelka-Munk [18]. Também se observa que o comportamento das curvas é muito semelhante ao comportamento do índice de refração do  $\text{TiO}_2$ , aumentando à medida que o comprimento de onda aumenta, até atingir os 320 nm, valor a partir do qual começa a decrescer. No caso do  $r_{dd}^b$ , observa-se uma particularidade: após os 320 nm dá-se uma ligeira diminuição deste coeficiente, aumentando de novo aos 350 nm, e tornando a decrescer em seguida de um modo suave (ocorre um decréscimo de 6% dos 400 nm aos 800 nm).

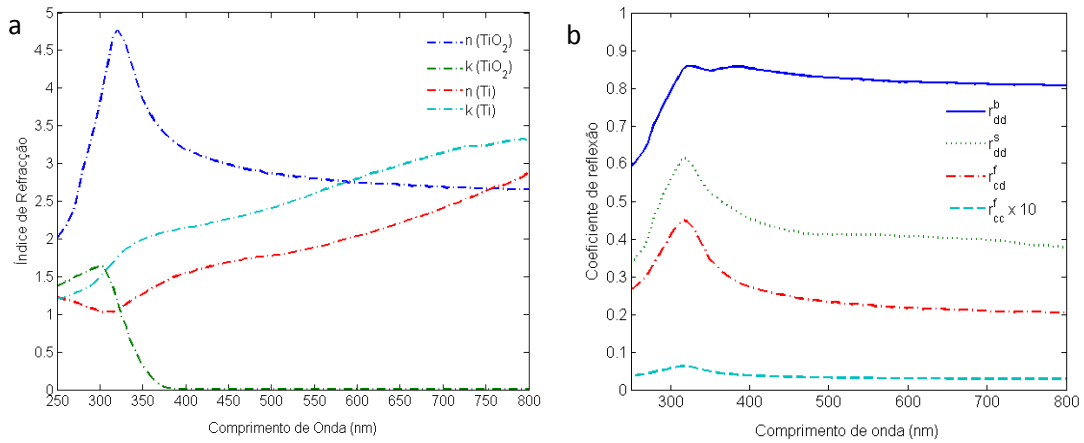


Figura 11 – (a) Partes real e imaginária dos índices de refração de  $\text{TiO}_2$  e de Ti. Adaptado de [18]. (b) Coeficientes de reflexão para um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado num substrato de Ti, com  $\sigma_0 = 570 \text{ nm}$ ,  $\tau = 6.5 \mu\text{m}$  e  $\psi = 3.2^\circ$ .

A reflectância difusa segue, em geral, o mesmo comportamento que os coeficientes de reflexão, como se pode observar na figura 12. Contudo, em torno dos 390 nm, esta decresce e subitamente volta a aumentar. Isto deve-se ao facto de nesta zona o coeficiente de absorção do  $\text{TiO}_2$  se aproximar de zero. Até esse comprimento de onda, a absorção é elevada e  $R_{cd} \approx r_{cd}^f$ . Quando a absorção é fraca (ou nula),  $R_{cd} > r_{cd}^f$ . É aqui que se obtém a informação acerca da energia de hiato do filme de  $\text{TiO}_2$ .

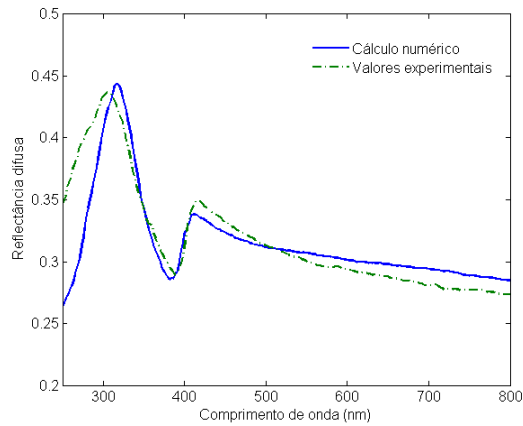


Figura 12 – Reflectância difusa ( $R_{cd}$ ) calculada numericamente e medida de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado num substrato de Ti, com espessura de 2000nm, coeficiente de dispersão desprezável ( $S = 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$ ). A curva medida foi adaptada da referência [18].

Perante a quantidade de parâmetros que influenciam os resultados, é importante estudar os seus efeitos separadamente, nomeadamente o efeito da variação do índice de refração, do coeficiente de extinção, do factor de isotropia, da espessura e do coeficiente de dispersão do filme de  $\text{TiO}_2$  num substrato de Ti. No caso do índice de refração e do coeficiente de extinção, estas são variáveis que vão influenciar a reflectância difusa a partir dos coeficientes de reflexão. Apresentam-se então dois gráficos (figuras 13 e 14): um em que se estuda o comportamento dos coeficientes de reflexão para diferentes valores de  $n(\text{TiO}_2)$  e  $k(\text{TiO}_2)$  – figuras 13 e 14 (a) – e outro em que se observa a variação da reflectância difusa – figuras 13 e 14 (b).

Verifica-se que a reflectância difusa depende fortemente do índice de refração do filme, ao longo de todos os comprimentos de onda de radiação incidente. Isto deve-se ao facto de todos os coeficientes de reflexão dependerem deste valor. No caso da curva a verde ( $0.75n_c$ ), esta segue o mesmo comportamento da curva inicial. Quando o índice de refração diminui para metade, o comportamento da curva já varia substancialmente, devido à variação no comportamento dos coeficientes de reflexão (figura 13 (a)). Observando cuidadosamente a figura, verifica-se que no caso do  $r_{dd}^s$ , quando se varia o índice de refração, há uma mudança na forma da curva. Não se observa grande alteração no caso do  $r_{cc}^f$ , e em relação aos outros dois coeficientes, embora haja uma diminuição do seu valor, as curvas seguem o mesmo tipo de comportamento, quando se reduz o  $n_c$ . Isso irá justificar o facto de que quando se decresce o índice de refração em 25%, a reflectância difusa diminuir consideravelmente, mas não altera o seu comportamento: esta função é maioritariamente influenciada pelo valor de  $r_{cd}^f$ . Quando o índice de refração decai para metade, passa a haver uma contribuição muito significativa do  $r_{dd}^s$  no comportamento da reflectância difusa.

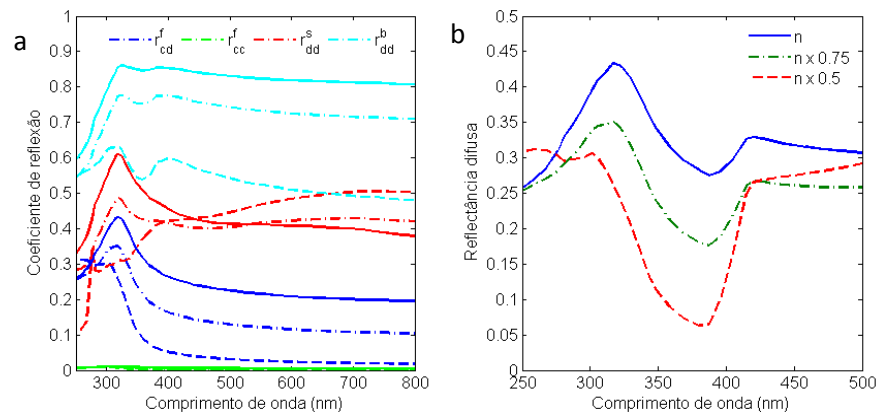


Figura 13 – Efeito da variação do índice de refração, (a) nos coeficientes de reflexão. As curvas a tracejado, traço-ponto e a cheio correspondem a  $0.5n$  ( $\text{TiO}_2$ ),  $0.75n$  ( $\text{TiO}_2$ ) e ao  $n(\text{TiO}_2)$  inicial, respectivamente, e (b) na reflectância difusa de um filme de  $\text{TiO}_2$  de  $1\mu\text{m}$  de espessura depositado num substrato de Ti, com  $\sigma_0 = 571\text{nm}$  e  $\tau = 6480\text{nm}$ .

Quanto à influência do coeficiente de extinção (figura 14) verifica-se que esta ocorre principalmente para a radiação incidente de baixos comprimentos de onda, e para a zona em que  $k_c$  se aproxima de zero. No caso do coeficiente de reflexão  $r_{cc}^f$ , não se verifica grande variação com  $k_c$  (figura 14 (a)). Contudo, para os restantes coeficientes há uma grande variação para comprimentos de onda até 350nm. Isto significa que a absorção do material vai interferir na reflexão da luz colimada em luz difusa na parte frontal do filme ( $r_{cd}^f$  e  $r_{cc}^f$ ) e de luz difusa em luz difusa na parte traseira deste ( $r_{dd}^b$ ), não havendo grande contribuição desta variável no caso da reflexão de luz colimada em luz colimada. A reflectância difusa (figura 14 (b)) varia consideravelmente entre os 250 e os 350nm, zona em que o coeficiente de extinção aumenta, entrando em seguida numa região em que permanece constante, a qual corresponde à diminuição do coeficiente de extinção, voltando a haver uma discrepância na região em que o coeficiente de extinção atinge valores próximos de zero. Para radiação com comprimento de onda elevados, o valor da reflectância é semelhante nos três casos estudados.

Em relação à variação da reflectância difusa com  $\varepsilon$  (figura 15 (a)), esta não é muito significativa, quer a luz incidente seja semi-isotrópica ( $\varepsilon = 1,0$ ), difusa ( $\varepsilon = 2,0$ ), ou quer esteja entre os dois casos ( $\varepsilon = 1,5$ ). A única diferença ocorre na zona em que  $k_c$  tende para zero. Note-se que pela equação (25), uma diminuição de  $\varepsilon$  leva a uma diminuição de  $K$ .

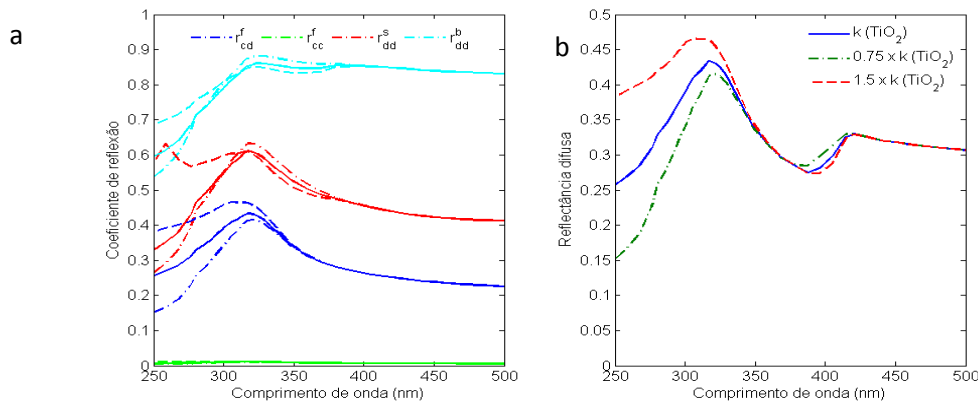


Figura 14 – Efeito da variação do coeficiente de extinção, (a) nos coeficientes de reflexão. As curvas a tracejado, traço-ponto e a cheio correspondem a  $1.5k(\text{TiO}_2)$ ,  $0.75k(\text{TiO}_2)$ , e  $k(\text{TiO}_2)$  inicial, respectivamente e (b) na reflectância difusa de um filme de  $\text{TiO}_2$  de  $1\mu\text{m}$  de espessura depositado num substrato de Ti, com  $\sigma_0 = 571 \text{ nm}$  e  $\tau = 6480 \text{ nm}$ .

A variação da espessura do filme também vai interferir com os resultados (figura 15 (b)). Na realidade, enquanto nos restantes casos apenas havia uma mudança na reflectância difusa (no eixo das ordenadas), aqui verifica-se um deslocamento do máximo que ocorre em torno dos 400 nm para a esquerda quando a espessura é baixa, e para a direita quando esta aumenta consideravelmente. Este facto irá repercutir-se na determinação da energia de hiato do material, como se verá mais adiante.

Por fim, variando a razão de dispersão no sentido positivo,  $\zeta$ , e mantendo o coeficiente de dispersão  $s$  com um valor próximo de zero ( $s = 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$ ), não se observa nenhuma mudança no comportamento da reflectância difusa, como se pode constatar pela figura 15 (c). Aumentando o valor do coeficiente de dispersão, os resultados já irão ser afectados para comprimentos de onda superiores a 350 nm. Verifica-se que para longos comprimentos de onda de radiação incidente, a reflectância difusa é mais afectada quando se considera a dispersão de Rayleigh ( $\zeta=0.5$ ) do que no caso da dispersão de Mie ( $0.5 < \zeta < 1$ ).

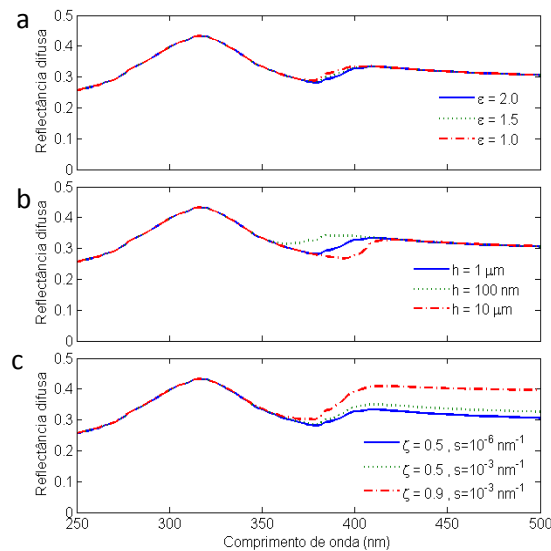


Figura 15 – Efeito da variação de (a) factor de isotropia, (b) espessura da amostra e (c) razão de dispersão no sentido positivo e do coeficiente de dispersão na reflectância difusa de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado num substrato de Ti, com  $\sigma_0 = 571 \text{ nm}$  e  $\tau = 6480 \text{ nm}$ . Em (a) e (c) a espessura considerada foi de  $1\mu\text{m}$ .

Com base em tudo o que foi exposto anteriormente, chega-se à conclusão que na região em que ocorre o súbito aumento da reflectância difusa, em torno dos 400 nm, todas as variáveis analisadas poderão interferir com os resultados, assim como o coeficiente de extinção do  $\text{TiO}_2$ , que nessa zona se aproxima de zero. Na próxima secção analisa-se qual a influência das discrepâncias obtidas na determinação da energia de hiato do material, considerando a variação da espessura da amostra.

### 2.4.9. Cálculo da Energia de Hiato de um Semicondutor

Recorrendo às medidas de reflectância difusa, é prática comum determinar directamente a energia de hiato do material em estudo. Para isso, basta calcular a absorvância:

$$A = R_{max} - R_{cd} \quad (58)$$

onde  $R_{max}$  corresponde ao valor máximo de  $R_{cd}$  para valores de comprimento de onda superiores ao vale que existe em torno dos 400 nm. Deste modo, o valor mínimo da absorvância é zero, e o comprimento de onda do hiato (de um modo equivalente, a energia de hiato) é determinado ajustando a zona da curva de absorvância que possui um declive negativo a uma recta que intersecte o eixo das abcissas. O ponto de intersecção corresponde ao valor pretendido.

Aplicando este método aos resultados anteriores, efectuaram-se os cálculos para filmes de  $\text{TiO}_2$  com três espessuras diferentes. Conforme se observa na figura 16, a espessura do filme vai interferir com a determinação do comprimento de onda do hiato. Para amostras mais espessas este toma um valor mais elevado do que para amostras mais finas. Aplicando o método dos mínimos desvios quadráticos, obtiveram-se para os filmes de 1  $\mu\text{m}$ , 100 nm e 10  $\mu\text{m}$  de espessura, um comprimento de onda de hiato de 405,40 nm, 390,64 nm e 415,78 nm, respectivamente. Verifica-se então uma diferença de cerca de 25,2 nm do filme mais espesso para o filme mais fino. Isto irá reflectir-se numa variação de 0,19 eV na energia de hiato deste semiconductor.

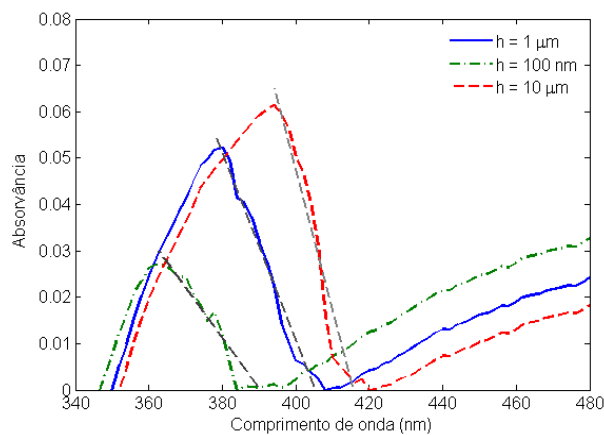


Figura 16 – Dependência da absorvância com o comprimento de onda, de um filme de  $\text{TiO}_2$  sobre um substrato de Ti, para três espessuras diferentes. As rectas cinzentas a tracejado resultam do ajuste linear efectuado, e permitem inferir quanto ao comprimento de onda de hiato do material.

Dada a forte dependência dos resultados com as variáveis em causa, surge a necessidade de otimizar o modelo, recorrendo a um método de ajuste que permita aproximar os valores determinados numericamente dos experimentais, determinando os valores óptimos de quatro variáveis que influenciam os resultados:  $n_c$ ,  $k_c$ ,  $s$  e  $h$ .

### 3. Optimização

O método SPG foi utilizado para otimizar os resultados obtidos, determinando assim os valores óptimos dos parâmetros anteriormente mencionados. Este método, usado na minimização de funções continuamente diferenciáveis de conjuntos não-vazios, fechados e convexos [42], tem vindo a ser desenvolvido e aplicado em diversas áreas ao longo das últimas décadas [20]. Existem inúmeras publicações que a ele recorrem, apresentando novas abordagens do tema, quer a nível de formulação teórica (através de novas expressões que permitam aumentar a rapidez da convergência), quer a nível de aplicações práticas. As referências [42-46] e [47, 48] são alguns exemplos do primeiro e do segundo casos, respectivamente.

Birgin *et al.* desenvolveram um algoritmo baseado neste método (disponível *online* para *download* [49]) a partir do qual é possível determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de filmes usando dados de transmissão. Já Vargas *et al.* aplicaram um método semelhante, no qual inverteram as equações do modelo de Kubelka-Munk. A partir destas, e de medidas de transmitância, determinaram o índice de refração e o coeficiente de extinção de filmes finos em substratos absorventes [20, 22].

O método SPG descrito por Birgin *et al.* [42] combina o método do gradiente projectado clássico, o qual apresenta uma taxa de convergência muito baixa, com os trabalhos desenvolvidos por Grippo *et al.* a partir do método de Newton [50], de onde retiraram os esquemas de procura não-monótona de linha, e a definição de passo de iteração dada por Barzilai e Borwein, a qual foi mais amplamente analisada por Raydan [45]. Estas considerações tornam o algoritmo mais eficiente em relação a outros métodos de convergência do gradiente.

#### 3.1. Método de Ajuste do Gradiente Espectral Projectado - SPG

Este método consiste na minimização da função

$$F = \sum_{i=1}^p \{R_{cd \exp}(\lambda_i) - R_{cd}[s(\lambda_i), k_c(\lambda_i), n_c(\lambda_i), h]\}^2 \quad (59)$$

em que  $R_{cd \exp}$  são os valores de reflectância difusa medidos experimentalmente e  $R_{cd}$  os valores obtidos numericamente pelo método de Kubelka-Munk modificado, descrito no capítulo anterior. A espessura do filme é independente do comprimento de onda da radiação incidente. O objectivo é ajustar as diferentes variáveis de modo a que os valores teóricos se aproximem dos valores experimentais, isto é, que a diferença entre os dois tenda para zero. Para isso, vai analisar-se ponto por ponto, determinando o gradiente local e variando os parâmetros, até que a função atinja o valor mínimo.

Na prática, é mais simples considerar que  $F$  é uma função do vector  $Z$ , o qual possui  $3p + 1$  componentes, e é dado por:

$$Z_i = \begin{cases} s(\lambda_p), & i = 1, 2, \dots, p \\ k_c(\lambda_p), & i = p + 1, p + 2, \dots, 2p \\ n_c(\lambda_p), & i = 2p + 1, 2p + 2, \dots, 3p \\ h, & i = 3p + 1 \end{cases} \quad (60)$$

De um modo esquemático, este é um vector linha, que depende das quatro variáveis do seguinte modo:

Tabela 1 – Esquematização do vector Z e da sua dependência com as variáveis em causa.

Z <sub>1</sub>		Z <sub>p</sub>	Z <sub>p+1</sub>		Z <sub>2p</sub>	Z <sub>2p+1</sub>		Z <sub>3p</sub>	Z <sub>3p+1</sub>
λ <sub>1</sub>	...	λ <sub>p</sub>	λ <sub>1</sub>	...	λ <sub>p</sub>	λ <sub>1</sub>	...	λ <sub>p</sub>	-
s <sub>1</sub>		s <sub>p</sub>	k <sub>c1</sub>		k <sub>cp</sub>	n <sub>c1</sub>		n <sub>cp</sub>	h
R <sub>cd exp1</sub>		R <sub>cd expp</sub>	R <sub>cd exp1</sub>		R <sub>cd expp</sub>	R <sub>cd exp1</sub>		R <sub>cd expp</sub>	R <sub>cd exp</sub>

Genericamente, o gradiente da função é determinado através das derivadas parciais de  $F$  em ordem a  $X$ , sendo este substituído por  $s(\lambda_i)$ ,  $k_c(\lambda_i)$ ,  $n_c(\lambda_i)$  e  $h$ :

$$\frac{\partial F(Z)}{\partial X} = -2\{R_{cd \exp}(\lambda_i) - R_{cd}[s(\lambda_i), k_c(\lambda_i), n_c(\lambda_i), h]\} \times \frac{\partial R_{cd}[s(\lambda_i), k_c(\lambda_i), n_c(\lambda_i), h]}{\partial X} \quad (61)$$

Resta então encontrar expressões para as derivadas parciais de  $R_{cd}$ . No caso da derivada de  $R_{cd}$  em ordem ao coeficiente de dispersão e à espessura, estas são determinadas algebricamente a partir das equações (11) e (23). Já as derivadas em ordem à parte real e imaginária do índice de refração do filme, não podem ser determinadas algebricamente devido à complexidade das expressões dos coeficientes de reflexão. Sabendo que

$$R_{cd} = R_{cd}[S, K(k_c), r_{cc}^f(k_c, n_c), r_{cd}^f(k_c, n_c), r_{dd}^b(k_c, n_c), r_{dd}^s(k_c, n_c), h] \quad (62)$$

pode-se usar a regra da cadeia para determinar as duas derivadas parciais pretendidas:

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial k_c(\lambda_i)} = \frac{\partial R_{cd}}{\partial K} \frac{\partial K}{\partial k_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{cc}^f} \frac{\partial r_{cc}^f}{\partial k_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{cd}^f} \frac{\partial r_{cd}^f}{\partial k_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{dd}^b} \frac{\partial r_{dd}^b}{\partial k_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{dd}^s} \frac{\partial r_{dd}^s}{\partial k_c(\lambda_i)} \quad (63)$$

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial n_c(\lambda_i)} = \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{cc}^f} \frac{\partial r_{cc}^f}{\partial n_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{cd}^f} \frac{\partial r_{cd}^f}{\partial n_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{dd}^b} \frac{\partial r_{dd}^b}{\partial n_c(\lambda_i)} + \frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{dd}^s} \frac{\partial r_{dd}^s}{\partial n_c(\lambda_i)} \quad (64)$$

Os valores de  $\partial r_{cc}^f / \partial k_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{cd}^f / \partial k_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{dd}^b / \partial k_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{dd}^s / \partial k_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{cc}^f / \partial n_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{cd}^f / \partial n_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{dd}^b / \partial n_c(\lambda_i)$ ,  $\partial r_{dd}^s / \partial n_c(\lambda_i)$  foram calculados usando o método numérico dos três pontos, o qual é genericamente dado por

$$\frac{\partial r}{\partial n_c} = \frac{r(n_c(i+1), k_c(i)) - r(n_c(i), k_c(i))}{n_c(i+1) - n_c(i)} \quad (65)$$

onde  $r$  deverá ser substituído por cada um dos coeficientes de reflexão em causa. O mesmo raciocínio é aplicado na derivação dos coeficientes de reflexão em ordem a  $k_c$ .

As derivadas de  $R_{cd}$  em ordem a  $K$ ,  $r_{cc}^f$ ,  $r_{cd}^f$ ,  $r_{dd}^b$  e  $r_{dd}^s$  foram determinadas derivando parcialmente as equações (11) e (23). Quanto à derivada parcial de  $K$  em ordem a  $k_c$ , esta é obtida através da derivação parcial das equações  $K = 2k$  e  $k = 4\pi k_c / \lambda$ . As equações de cada derivada parcial encontram-se explicitadas no anexo 6.2.

### 3.1.1. Restrições às Variáveis

O método SPG permite que se introduzam restrições a cada variável, estabelecendo deste modo os limites de variação de  $Z_i$  (ou de um modo equivalente, de  $s(\lambda_i)$ ,  $k_c(\lambda_i)$ ,  $n_c(\lambda_i)$ ,  $h$ ). Considerando que  $h^*$  se refere ao valor inicial da espessura, os limites foram fixos como:



$$\begin{aligned}
1 &\leq n_c \leq 5 \\
10^{-6} &\leq k_c \leq 2 \\
10^{-7} &\leq s \leq 10^{-5} \text{ nm}^{-1} \\
0.9h^* &\leq h \leq 1.1h^*
\end{aligned} \tag{66}$$

Note-se que o valor mínimo que tanto  $k_c$  como  $s$  podem tomar terá que ser superior a zero, caso contrário, as expressões de  $R_{cd}$  e  $R_{KM}$  tenderão para infinito. Consequentemente, os resultados obtidos afastar-se-ão do pretendido.

Quando se analisa a variação do coeficiente de extinção, para além da restrição mencionada, é necessário introduzir uma condição que permita alcançar a convergência rapidamente e outra que mantenha os seus valores dentro de limites razoáveis. A primeira implica que o comprimento de onda do hiato não possa aumentar mais do que 50 nm do seu valor inicial,  $k_c^*$ . Para além de aumentar a convergência para valores razoáveis de  $k_c$ , não é necessariamente restritiva, uma vez que o valor do comprimento de onda de hiato para o  $\text{TiO}_2$  sob a estrutura rutilo não irá variar além desse valor [20]. A condição é dada por

$$k_c(\lambda_i) < k_c^*(\lambda_i - 50) \tag{67}$$

Na prática, esta restrição implementa-se no mesmo algoritmo em que se definem as restantes restrições, no limite superior de  $k_c$ . Para comprimentos de onda superiores a 350nm, o limite superior é dado pelo mínimo entre o valor que  $k_c$  tomou 50 nm antes e 2, sendo este último o limite superior absoluto de  $k_c$ . Em linguagem de programação, esta condição define-se por:

```

if i >= 2*p+51 % para um cdo superior a 350 nm
    u(i) = min(Z(i-25), 2);
else
    u(i)=2;
end

```

A segunda condição implica que o coeficiente de absorção deve diminuir com o aumento do comprimento de onda. Isto está de acordo com o esperado, dado que a partir do comprimento de onda de hiato, os fótons que atinjam o material em estudo irão passar por este sem interagirem com ele (comprimentos de onda elevados correspondem a energias baixas, insuficientes para excitar o electrão da banda de valência para a banda de condução). Quando a condição é violada, acrescenta-se um termo de penalização à função  $F$ . A condição é, neste caso, dada por

$$\frac{dk_c(\lambda_i)}{d\lambda} \leq 0 \tag{68}$$

Esta irá ser introduzida no cálculo da função, determinando o máximo entre a diferença de dois coeficientes de absorção adjacentes,  $(k_c(\lambda_i) - k_c(\lambda_{i-1}))$  e zero. O factor de penalização considerado é de 0,1. Na prática, introduzem-se as seguintes linhas de código:

```

f1=(Rcd_exp(i) - Rcd(i));
if i>=2
    pen=max(0, (Z(2*p+i) - Z(2*p+i-1))).*0.1;
    f1=sqrt(f1.^2+pen.^2);
end
f=f + f1.^2;

```

Esta condição ainda não está optimizada, e há a necessidade de se proceder a um estudo mais completo da sua influência na execução do método. As condições deverão ser modificadas consoante a informação previamente disponível acerca do material em estudo.

Pretende-se então calcular o vector  $Z$  por forma a que a função objectivo,  $F(Z)$ , tome o valor mais baixo possível para  $\|g(Z)\| \leq \gamma$ , isto é, até a norma do gradiente ser inferior a uma tolerância numérica previamente estabelecida. O algoritmo começa com o valor de  $Z^*$ , pertencente ao domínio da função  $F(Z)$ , o qual é calculado numericamente através do método descrito no capítulo anterior e considera como constante um número inteiro,  $m \geq 1$ . Em seguida, é necessário introduzir um parâmetro pequeno,  $\alpha_{\min} > 0$ , e um parâmetro grande,  $\alpha_{\max} > \alpha_{\min}$ ; um parâmetro de decréscimo  $\gamma \in (0,1)$  e dois parâmetros que garantam a fiabilidade dos valores obtidos, como será explicado na secção 3.1.3,  $\sigma_1=0,1$  e  $\sigma_2=0,9$ . Inicialmente, considera-se que  $\alpha_0$  pertence ao intervalo definido por  $\alpha_{\min}$  e  $\alpha_{\max}$ . Ao longo das iterações,  $\alpha_k$  irá mudar de acordo com o algoritmo descrito em 3.1.3. A projecção ortogonal de um ponto arbitrário,  $Z$ , no domínio da função, é dada por  $Z_+ = P(Z - \lambda g(Z))$ . Resta definir o tamanho do passo da iteração e a técnica não-monótona de busca de linha.

### 3.1.2. Tamanho do Passo da Iteração

O método do gradiente é iterativo, e cada uma das variáveis é determinada de acordo com a equação

$$Z_{l+1} = Z_l - \beta_l g(Z_l) \quad (69)$$

em que  $g(Z_l) = \nabla f(Z_l)$  e  $\beta_l$  é o passo da iteração, um escalar dado por

$$\beta_l = \frac{(Z_l - Z_{l-1})^T (Z_l - Z_{l-1})}{(Z_l - Z_{l-1})^T [g(Z_l) - g(Z_{l-1})]} \quad (70)$$

onde  $T$  corresponde à matriz transposta e  $l = 1, 2, 3, \dots$  até se atingir o critério de tolerância numérica, ou até que se alcance um número máximo de iterações. Este quociente, designado por “quociente de Rayleigh inverso” [42], está relacionado com os valores próprios da matriz Hessiana no minimizador e não com o valor da função objectivo [45]. Este tipo de passo da iteração tem um baixo custo computacional, para além de aumentar consideravelmente a rapidez da convergência, face a outros métodos que recorrem a métodos de gradiente conjugado [45].

O algoritmo que implementa o método SPG é dado por [51]:

```

k = 0. if  $Z_0 \notin \Omega$ ,  $Z_0 = P_\Omega(Z_0)$ .
while  $\|P_\Omega(Z_k - g(Z_k)) - Z_k\|_2 \leq \varepsilon$ 
     $d_k = (Z_k - \lambda_k g(Z_k)) - Z_k$ ,  $\alpha_k$  (usando o algoritmo de busca de linha),  $Z_{k+1} = Z_k + \alpha_k d_k$ .
     $s_k = Z_{k+1} - Z_k$ ,  $y_k = g(Z_{k+1}) - g(Z_k)$  e  $\beta_k = \langle s_k, y_k \rangle$ .
    if  $\beta_k \leq 0$ ,  $\lambda_{k+1} = \lambda_{\max}$ 
    else  $\lambda_{k+1} = \min(\lambda_{\max}, \max(\lambda_{\min}, \langle s_k, s_k \rangle / \beta_k))$ .
     $k = k + 1$ ;
end
 $Z_* = Z_k$ 

```

### 3.1.3. Técnica de Busca de Linha Não-monótona

O método usado requer o uso de uma técnica de busca de linha que garanta um decréscimo da função, contudo, não é necessário que este ocorra de uma forma monótona. A técnica a que se recorre mais frequentemente foi desenvolvida por Grippo *et al.* [50], e constitui uma generalização da regra de Armijo. O algoritmo usado tem a seguinte estrutura:

$$f_{\max} = \max\{f(Z_{k-j}), 0 \leq j \leq \min(k, m-1)\}; \quad Z_+ = Z_k + d_k;$$

$$\delta = \langle g(Z_k), d_k \rangle; \quad \alpha = 1$$

```

while ( $f(Z_+) > f_{max} + \alpha\gamma\delta$ )
     $\alpha_{temp} = -0.5(\alpha^2\delta)/[f(Z_+) - f(Z_k) - \alpha\delta]$ 
    if ( $\alpha_{temp} < \sigma_1 \parallel \alpha_{temp} > \sigma_2\alpha$ );  $\alpha = \alpha/2$ 
    else  $\alpha = \alpha_{temp}$ .
     $Z_+ = Z_k + \alpha d_k$ 
end
 $\alpha_k = \alpha$ .

```

A ideia é determinar um valor para  $\alpha$  que satisfaça a condição definida no ciclo *while*. Inicialmente, assume-se que  $\alpha=1$ . Se  $x_k + d_k$  não produzir um resultado aceitável, ter-se-á que retroceder, diminuindo  $\alpha$  até se obter um valor que satisfaça a condição. Em relação ao parâmetro  $\gamma$ , este é bastante pequeno (neste caso,  $\gamma = 10^{-4}$ ) e, como tal, dificilmente será necessário retroceder mais do que uma vez, garantindo assim que a rapidez do algoritmo não seja afectada [52].

Inicialmente, conhece-se o valor de  $q(0) = f(x_k)$  e  $\nabla q(0) = \nabla f(x_k)^T d_k$ . Após a determinação de  $f(x_k + \alpha d_k)$ , também se toma conhecimento de  $q(\alpha) = f(x_k + \alpha d_k)$ . A uma dimensão é possível modelar  $q(\alpha)$  a uma forma quadrática, a qual satisfaz

$$m_q(\alpha) = [q(\alpha) - q(0) - \nabla q(0)]\alpha^2 + \nabla q(0)\alpha + q(0) \quad (71)$$

O valor mínimo que  $\alpha$  pode tomar satisfaz a condição de  $\nabla m_q(\alpha) = 0$ , e é dado por

$$\alpha = \frac{-\nabla q(0)}{2 [q(\alpha) - q(0) - \nabla q(0)]} \quad (72)$$

Classicamente, definia-se  $[\sigma_1\alpha, \sigma_2\alpha]$  como o intervalo de valores que  $\alpha$  poderia tomar. Contudo, aqui assume-se que o intervalo é dado por  $[\sigma_1, \sigma_2\alpha]$ , de modo a garantir que a interpolação efectuada seja de confiança. Segundo Birgin *et al.*, este procedimento revelou ser mais eficaz do que o tradicional [51].

Quando se rejeita o primeiro ponto, os próximos são calculados ao longo da mesma direcção. Como consequência, a operação de projecção é efectuada apenas uma vez por iteração. Esta estratégia de procura de linha assegura que  $f(Z_+)$  é menor que o máximo da função objectivo nas últimas  $m$  iterações. Quando  $m = 1$ , a estratégia reduz-se à regra monótona de Armijo, a qual força a uma diminuição monótona da função objectivo em cada iteração. Isso irá afectar a velocidade de convergência do método [50]. Segundo Vargas, variando  $m$  entre 10 e 500 não introduz alterações significativas aos resultados [22]. Como tal, optou-se por usar  $m = 100$ .

### 3.2. Descrição do Algoritmo

O algoritmo que aplica o método SPG desenvolvido por Birgin *et al.* [42, 51] encontra-se disponível online, nas linguagens de programação FORTRAN e C. Foi então necessário “traduzi-lo” para MatLab, e adaptá-lo ao problema em estudo.

O algoritmo SPGMA tem como variáveis de entrada, os valores teóricos de  $n_o$ ,  $k_o$ ,  $n_s$ ,  $k_s$ , comprimento de onda,  $\gamma$  e  $\varepsilon$ , assim como o valor experimental da reflectância difusa. Este será, na fase inicial da execução do programa, a interface entre o utilizador e o resto do algoritmo, enquanto uma interface mais “amigável” não for criada. Os parâmetros de saída deste algoritmo são gravados num ficheiro com extensão .txt, o qual possui duas colunas: a primeira corresponde ao número de iterações, e a segunda ao vector  $Z$  que melhor se ajustou aos resultados. Também é criado um ficheiro de output do MatLab, no qual se indicam o valor da iteração, do número de determinações da função, o valor final de  $F$  e a sua norma superior. É possível controlar a

evolução do método, através da visualização dos resultados dos cálculos intermédios na janela principal de comandos do MatLab. Para isso, deve-se atribuir à constante *iprint* um valor diferente de zero. Durante a sua execução, recorre-se à função *inip.m*, a qual define o vector *Z* inicial e os limites de variação dos parâmetros que constituem esse vector, já definidos na secção 3.1.2.

Ao longo do desenvolvimento do algoritmo, foram efectuadas diversas modificações ao método de cálculo usado para determinar cada um dos coeficientes de reflexão. Começou por se determinar cada coeficiente de cada vez que se determinava a função e o seu gradiente. Em seguida, e uma vez que o gradiente se calculava sempre a seguir à função, determinaram-se os coeficientes nesta última e usavam-se os resultados no cálculo do gradiente. Numa outra abordagem, determinaram-se inicialmente todas as dependências em  $\theta_r$  (as quais não iriam variar ao longo da execução do método), restando a determinação dos coeficientes consoante a variação de  $n_c$  e  $k_c$ . Por fim, foi criado um conjunto de matrizes no início da aplicação do método SPG, uma para cada coeficiente de reflexão. Estes parâmetros variam com o comprimento de onda, com o índice de refração e com o coeficiente de extinção. Então, determinando estes coeficientes dentro de uma gama de valores plausível, abrangendo todos os comprimentos de onda, e percorrendo um conjunto de valores para os restantes parâmetros, por exemplo,  $\lambda = 250:2:800$ ,  $n_{c1} = 1:0,2:5,2$  e  $k_{c1} = 0:0,2:2,2$ , determinaram-se todos os coeficientes de reflexão. Os cálculos subsequentes da função *F* e da sua derivada local foram feitos com base nas matrizes criadas, interpolando os valores que iam sendo ajustados. No caso da determinação da função, usaram-se as seguintes linhas de código para o cálculo dos coeficientes:

```
rccf=RCCF(icdo,inc,ikc)+(RCCF(icdo,inc+1,ikc)-RCCF(icdo,inc,ikc))*...
(nc-ncl(inc))/(ncl(inc+1)-ncl(inc))+...
(RCCF(icdo,inc,ikc+1)-RCCF(icdo,inc,ikc))*(kc-kcl(ikc))/(kcl(ikc+1)-kcl(ikc));
```

Onde  $n_c$  e  $k_c$  correspondem aos parâmetros que estão a ser optimizados, e  $n_{c1}$  e  $k_{c1}$  são dados pelos vectores definidos anteriormente. Para os restantes coeficientes, os cálculos foram efectuados de modo semelhante.

Assim, como os cálculos intermédios no decorrer do método SPG não envolveram operações complexas, mas sim localização de valores através dos índices das matrizes, o tempo que o algoritmo demorou a efectuar as iterações necessárias foi muito reduzido. Em média, o algoritmo demorou cerca de três minutos a efectuar 2000 iterações.

A função usada em seguida é a *spg.m*, a qual constitui o núcleo do algoritmo, isto é, onde o método SPG é aplicado. Esta função possui como parâmetros de entrada o vector *Z*, o número total de pontos (*n*),  $\varepsilon$ , o número máximo de iterações desejado (*maxiter*) e o número máximo de avaliações da função (*maxfc*), para além dos valores do comprimento de onda,  $n_s$  e  $k_s$ , e de saída, o valor óptimo do vector *Z*, o respectivo valor da função optimizada, o número de iterações efectuadas, e de cálculo da função. Em primeiro lugar, determina os coeficientes RDDB, RCCF, RCDF e RDDS, consoante explicado anteriormente. Em seguida, efectua uma estimativa inicial do valor da função *F*, e da norma superior do seu gradiente. Nesta fase, também calcula as funções que dependem apenas de  $\theta_r$  e do comprimento de onda, isto é,  $GZD\sin\theta_r$ , uma vez que estas permanecem constantes à medida que se efectua a minimização. Deste modo, estas são calculadas apenas uma vez, e são declaradas como variáveis globais, o que permite melhorar consideravelmente o tempo de cálculo. Em seguida, inicia-se um ciclo de iterações, até se atingir a tolerância  $\varepsilon$ , o máximo de iterações ou de avaliações da função. Nesse ciclo, será efectuada uma aproximação da função teórica à experimental da reflectância difusa, calculando sucessivamente novos valores do vector *Z* que melhor se ajustem às condições pré-estabelecidas. Na figura 28 do anexo 6.4. apresenta-se um fluxograma onde se esquematizam os cálculos envolvidos nesta função. Durante o ciclo de iterações, é chamada a função *ls.m*, a qual fará a busca da linha (*line*

*search*), seguindo a condição formulada por Raydan [45], descrita na secção 3.1.3, e cujo algoritmo se encontra esquematizado no fluxograma da figura 29, no anexo 6.4.

A função *evalg.m* permite avaliar a derivada ponto a ponto (derivada local), e através da função *evalf.m*, determina-se a função nesse ponto. A função *proj.m* enquadra o gradiente e a função nos devidos limites.

Quando as condições são verificadas, o algoritmo pára, obtendo-se então o valor óptimo de  $Z$  que minimiza a função (caso seja atingido  $\varepsilon$ ), ou caso se alcance o número máximo de iterações ou de avaliações da função.

### 3.3. Simulações Numéricas

Aplicou-se o método SPG, permitindo a variação dos quatro parâmetros. Em geral, os resultados obtidos melhoraram significativamente. O programa atingiu o limite de iterações,  $10^5$ , sem atingir a convergência desejada,  $\varepsilon = 10^{-5}$ . Observa-se pela figura 17 que o ajuste efectuado vai de encontro aos valores experimentais, verificando-se uma sobreposição completa entre os valores experimentais e o ajuste. O valor de  $F$  obtido foi de  $8,47 \times 10^{-6}$  e a norma superior final do gradiente tomou o valor de  $7.23 \times 10^{-5}$ .

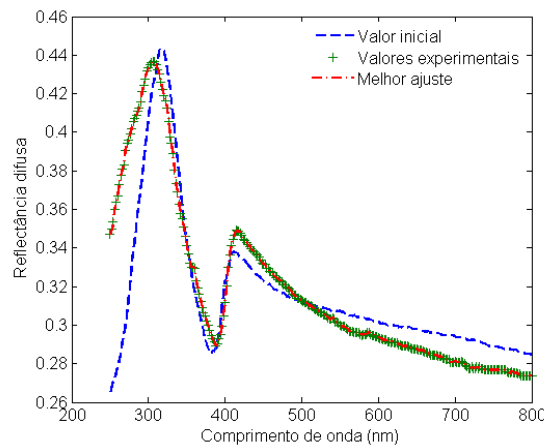


Figura 17 – Variação da reflectância difusa com o comprimento de onda, usando os valores experimentais, calculados inicialmente e ajustados, variando os parâmetros  $s$ ,  $n_c$ ,  $k_c$  e  $h$ .

Na figura 18 comparam-se os valores obtidos através do ajuste e os valores iniciais dos parâmetros  $k$ ,  $n_c$  e  $s$ . Em relação ao coeficiente de extinção,  $k$ , este apresenta um comportamento relativamente próximo do referenciado em [20], aumentando para comprimentos de onda curtos, como se observa na figura 18(a). Na gama entre os 375 e os 410 nm observa-se um deslocamento para a direita. O facto de  $k$  se manter constante nessa região não é realista [20], o que implica a necessidade de melhorar o algoritmo. Esta questão poderá ser melhorada tendo em atenção a penalização atribuída cada vez que a equação (68) não se verifica.

Pela análise da figura 18 (b) constata-se que entre os 250 e os 300 nm, o índice de refração comporta-se de um modo relativamente irregular, aumentando, no máximo, cerca de uma unidade, aos 275 nm. Em torno dos 400 nm verifica-se um aumento deste parâmetro, seguido de uma diminuição súbita. Este comportamento irá repercutir-se nos coeficientes de reflexão, como se verá à frente, e ocorre na zona onde a reflectância difusa atinge o segundo máximo. Já para comprimentos de onda mais elevados, o índice de refração praticamente não variou. Na referência [20], o comportamento desta variável é ligeiramente diferente, nomeadamente na

gama dos 400 nm, onde se verifica que existe um aumento de  $n_c$ , embora não tão acentuado, seguido de uma diminuição mais suave do que a que aqui se verifica.

Quanto ao coeficiente de dispersão, figura 18 (c), este foi mantido abaixo de  $10 \text{ m}^{-1}$ , considerando que a dispersão neste caso é desprezável [20]. O comportamento aqui observado é relativamente irregular, principalmente na gama entre os 380 e os 405 nm. Segundo Murphy, este valor manteve-se sempre abaixo dos  $10^5 \text{ m}^{-1}$ , não apresentando influência no comportamento da reflectância difusa. Por fim, a espessura do filme obtida pelo ajuste foi de 2008 nm, valor inferior ao obtido por Murphy, de 2090 nm [20].

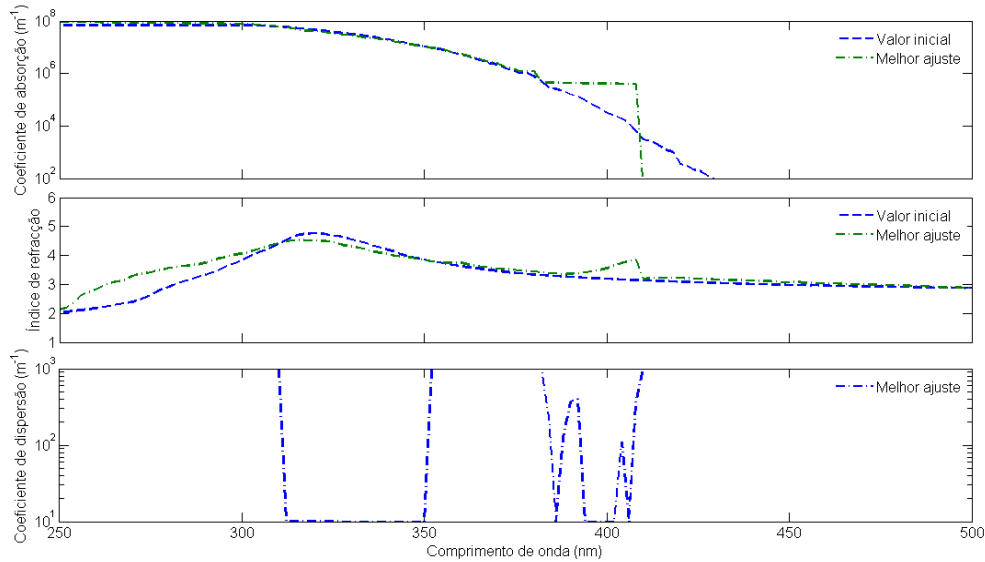


Figura 18 – Variação do índice de refração (à esquerda) e do coeficiente de extinção (à direita) com o comprimento de onda. A curva a tracejado representa o valor inicial, e a curva a cheio representa o ajuste variando os parâmetros  $s$ ,  $n_c$ ,  $k_c$  e  $h$ .

Através dos valores obtidos pelo método de optimização, pode-se determinar a variação dos coeficientes de reflexão, os quais constam na figura 19. Não se observam grandes variações nos resultados, à excepção dos baixos comprimentos de onda, para os quais existe também uma maior discrepância em  $R_{cd}$ , e aos 400 nm, fruto da variação observada tanto em  $n_c$  como em  $k_c$ .

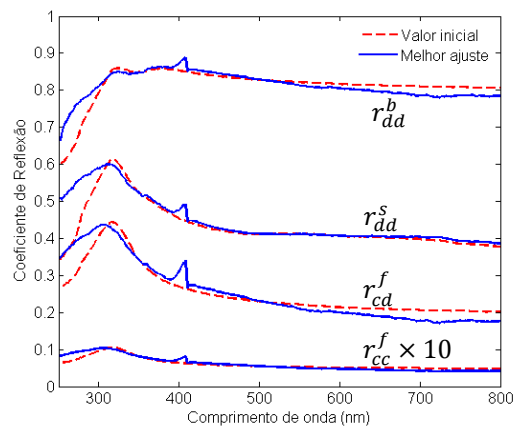


Figura 19 – Coeficientes de reflexão  $r_{cd}^f$ ,  $r_{cc}^f$ ,  $r_{da}^s$  e  $r_{da}^b$  para os valores iniciais e para os melhores ajustes da amostra em estudo.

A estimativa da energia de hiato é efectuada a partir do coeficiente de extinção, através do gráfico de Tauc representado na figura 20. Essa estimativa é muito influenciada pelo comportamento da curva na região em que esse coeficiente atinge o zero. Com os resultados obtidos até ao momento, essa região é constante, e como tal, não é possível estimar o valor com grande precisão. Contudo, efectuando um ajuste à região linear do gráfico, a energia de hiato estimada é de 3,20 eV, valor superior ao reportado por Murphy, de 3,00 eV [14].

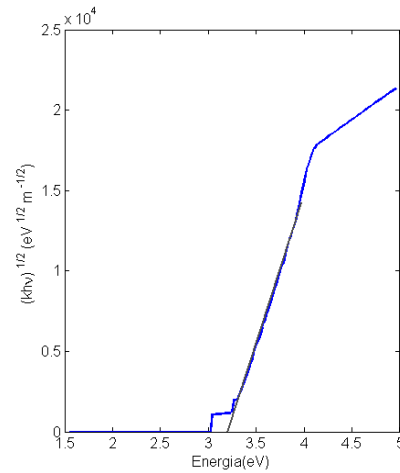


Figura 20 – Gráfico de Tauc do filme de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) depositado sobre um substrato de Ti. A recta a cinzento resulta da regressão linear efectuada.

Prevê-se que ao se efectuarem ajustes ao algoritmo, os resultados se aproximem sucessivamente até serem similares. Em particular, dever-se-á dar atenção à penalização efectuada, a qual não é descrita nas referências, e se revelou muito importante na implementação do método. Também se deverá estudar a influência de cada um dos parâmetros, assim como as restrições usadas.

## 4. Caso de Estudo: Aplicação do Método a Dados Experimentais

Após o desenvolvimento do algoritmo, e a sua aplicação no caso de valores já reportados, é importante testar o método com dados experimentais adquiridos em laboratório. Efectuou-se a deposição de dois filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre um filme de Mo, previamente depositado sobre um substrato de vidro. A pasta de  $\text{TiO}_2$  usada foi elaborada no laboratório do Departamento de Física, tendo por base a seguinte composição em massa: 18% de pó de  $\text{TiO}_2$ , com aproximadamente 5 nm de diâmetro, 9% de *ethyl cellulose*, 73% de *terpineol* e uma certa percentagem (não calculada) de etanol [53].

### 4.1. Procedimento Experimental

A deposição foi efectuada pelo método de *doctor-blading*, o qual consiste na aplicação de uma pequena quantidade de pasta, que é espalhada ao longo do substrato com o auxílio de uma vareta de vidro. Em seguida, os filmes sofreram um tratamento térmico, segundo o perfil de temperatura apresentado na figura 21. Note-se que após atingir a temperatura máxima de tratamento ( $450^\circ\text{C}$ ), deixou-se a amostra arrefecer naturalmente até atingir novamente a temperatura ambiente, conforme ilustrado pela recta de declive negativo na figura.

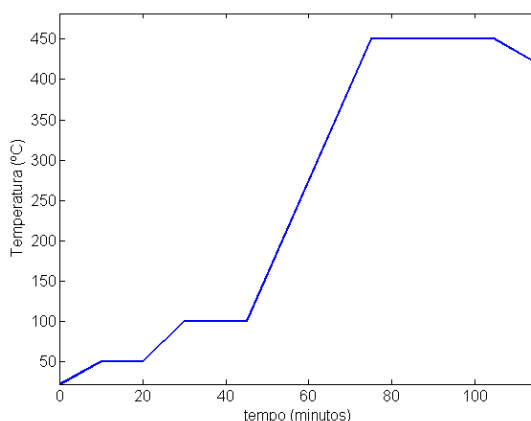


Figura 21 – Perfil de temperaturas utilizado no tratamento térmico das amostras. Após a permanência nos  $450^\circ\text{C}$ , procedeu-se ao arrefecimento natural da amostra, por um período de tempo indeterminado.

Deste modo, o solvente foi evaporado e as partículas de  $\text{TiO}_2$  reorganizaram-se, cristalizando sob a estrutura de anatase. Devido a esse facto, o índice de refração complexo deste material será diferente do estudado anteriormente. Contudo, os dados encontrados na literatura para este tipo de estrutura cristalina são mais escassos, e como o parâmetro depende do método de deposição usado, assim como das condições em que esta é efectuada, não existe grande congruência entre as várias referências. Consequentemente, considerou-se inicialmente que os valores são semelhantes em ambas as estruturas. Ao ser efectuada o ajuste, espera-se que estes parâmetros se aproximem mais do valor real [6, 8]. A elipsometria espectroscópica é uma técnica frequentemente usada para determinação das propriedades ópticas de filmes finos. Contudo, não foi possível recorrer a essa técnica neste estudo, devido à elevada rugosidade óptica da superfície do filme. Além disso, essa técnica não permite uma determinação precisa do



valor do coeficiente de absorção para comprimentos de onda em que esta não ocorra fortemente [14].

O Mo é um metal de transição, usado muito frequentemente como contacto traseiro em células solares CIGS (nomenclatura usada a partir dos materiais que as compõem: cobre, índio, gálio e selénio). Este é caracterizado por não reagir com os elementos que constituem essas células e por apresentar uma boa condutividade, a qual não se degrada com o tempo. Contudo, apresenta fraca adesão ao vidro. Para ultrapassar esse facto, foram depositadas duas camadas: uma com boa adesão, na qual os átomos se encontram mais próximos, e outra em que se privilegia a condutividade eléctrica. O índice de refração complexo usado nos cálculos foi obtido a partir do *website* da SOPRA [54], e apresenta a dependência com o comprimento de onda ilustrada na figura 22.

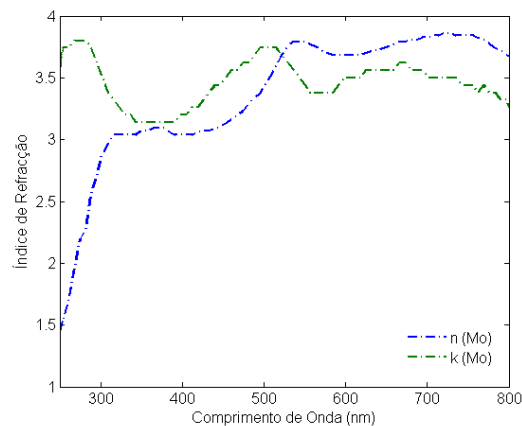


Figura 22 - Partes real e imaginária do índice de refração do Mo. Adaptado de [54].

## 4.2. Medidas Experimentais sobre um Filme de $\text{TiO}_2$

Após a deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , procedeu-se à aquisição dos espectros de reflectância difusa. O espectrofotómetro utilizado, um Shimadzu UV-3600, permite adquirir espectros de reflectância difusa e de reflectância total, a qual corresponde à soma das componentes difusa e especular. A geometria do equipamento usado é um pouco diferente da que foi reportada por Murphy [18], apresentando um cone de aceitação de reflexão especular de  $8^\circ$ , valor superior ao que foi considerado na análise anterior.

A espessura do filme, a rugosidade da superfície,  $\sigma_0$ , e o comprimento de autocorrelação,  $\tau$ , foram estimados recorrendo à técnica de perfilometria. Efectuou-se um corte no material (até atingir o substrato de vidro), e outro numa zona da amostra que apenas contivesse Mo, e colocou-se a amostra no interior da câmara do perfilómetro. Em seguida, estabeleceu-se a distância de varrimento da agulha (zona de interesse) e obteve-se o padrão do perfil em várias zonas da amostra. Procedeu-se de igual modo para a zona da amostra que continha apenas a camada de Mo, de modo a poder-se subtrair a sua espessura. É de notar que os valores obtidos são fruto de uma estimativa, podendo ter uma grande influência nos resultados, por eventualmente não se adequarem à realidade. Os valores introduzidos, quer no cálculo numérico de  $R_{cd}$ , quer no algoritmo SPG, apresentam-se na tabela 3.

Tabela 2 – Propriedades das amostras de TiO<sub>2</sub> sobre substrato de Mo: espessura,  $h$ ,  $rms$  da rugosidade da superfície,  $\sigma_0$  e comprimento de autocorrelação,  $\tau$ .

Amostra	$h$ (nm)	$\sigma_0$ (nm)	$\tau$ (nm)
1	3100	227	45000
2	2670		

Os gráficos da reflectância difusa e da reflectância especular adquiridos experimentalmente, para as duas amostras, constam na figura 23 (a). Na mesma figura apresenta-se a dependência de  $R_{cd}$  com o comprimento de onda, determinada numericamente recorrendo aos valores de  $n(\text{TiO}_2)$  e  $k(\text{TiO}_2)$  usados no capítulo anterior. Na figura 23 (b) apresenta-se um gráfico da reflectância difusa de um filme de Mo depositado num substrato de vidro, com o objectivo de se poder analisar as diferenças entre a reflectância das duas camadas (figura 23 (b)).

O comportamento da reflectância para estas amostras difere significativamente dos dados experimentais que se utilizaram no capítulo anterior, uma vez que entre os 250-320 nm esta toma o valor mínimo, aumentado abruptamente ao longo dos 100 nm seguintes, voltando a decrescer, desta vez de um modo mais suave, até ao final do espectro. Essa diferença poderá dever-se quer à pasta de TiO<sub>2</sub> utilizada, ao método de deposição usado ou ao tipo de substrato utilizado. Em primeiro lugar, como já foi mencionado, estes filmes de TiO<sub>2</sub> cristalizaram sob a estrutura anatase, a qual difere da rutilo estudada anteriormente. Em segundo, o próprio tamanho dos grãos de TiO<sub>2</sub> poderá ser diferente, o que também tem interferência nos resultados. Também é necessário ter em atenção que o método de deposição usado é diferente, e tal como foi reportado inúmeras vezes, isso influencia grandemente os coeficientes de reflexão das amostras, e consequentemente, a sua reflectância. Por fim, o facto de o substrato ser de Mo poderá ter tido influência, possivelmente através de reacções que poderão ter ocorrido na fase do tratamento térmico.

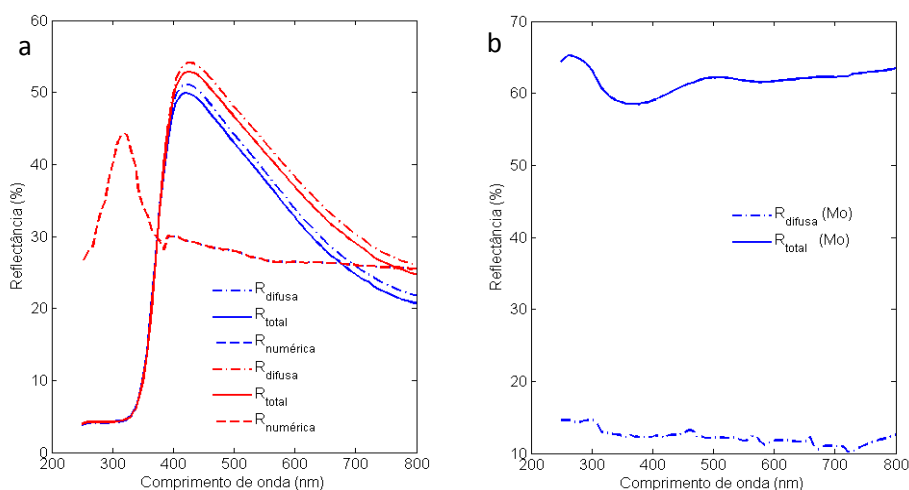


Figura 23 – Valores experimentais da reflectância total e difusa para (a) as duas amostras analisadas e (b) para o substrato de Mo utilizado. Na figura (a), a vermelho e a azul apresenta-se o comportamento para a amostra 1 e 2, respectivamente.

Outro aspecto a ter em conta é a diferença entre a reflectância difusa do substrato, e do filme nele depositado. O filme de Mo apresentava um aspecto espelhado, o que levava a crer que o factor que mais iria contribuir para a reflectância total era a componente especular. Como se pode observar pela figura 23 (b), a reflectância difusa é cerca de 50% inferior à reflectância total, demonstrando a predominância da componente especular na reflectância total.

### 4.3. Aplicação do Método SPG aos Resultados Experimentais

Perante a discrepância existente entre os valores experimentais e os valores calculados numericamente, surge a necessidade de aplicar o método SPG. Contudo, os limites para  $n_c$  e  $k_c$  irão ser diferentes, uma vez que estes parâmetros variam com a fase cristalina em causa. Assim, considerando que  $0,5 < n_c < 6,5$ ,  $10^{-6} < k_c < 2$ , e  $10^1 < s < 10^4 \text{ m}^{-1}$  e  $10^2 < s < 10^4 \text{ m}^{-1}$ , para a primeira e segunda amostras, respectivamente, e para um máximo de 50 000 iterações obtiveram-se os resultados da figura 24 (a) e (b) para a amostra 1 e 2, respectivamente. No caso da amostra 1 alcançou-se a convergência de  $10^{-5}$ , com um valor de  $F$  final de  $5,92 \times 10^{-3}$ . Contudo, embora haja boa sobreposição do ajuste com os valores experimentais até 700 nm, após esse valor observa-se que o ajuste fica aquém do esperado. Variando o critério de convergência não produziu variações significativas nesta zona, o que poderá indicar a necessidade de otimizar as restrições dos parâmetros em análise. Já para a amostra 2, o ajuste já não segue o comportamento dos valores experimentais como no primeiro caso, notando-se maior divergência para baixos comprimentos de onda (até 370 nm) e na gama entre os 400 e 460 nm. O valor de  $F$  obtido foi de  $1,21 \times 10^{-2}$ . Para melhorar os resultados, dever-se-ia aumentar o número máximo de iterações, assim como efectuar um estudo mais detalhado dos limites permitidos para cada um dos parâmetros envolvidos no método.

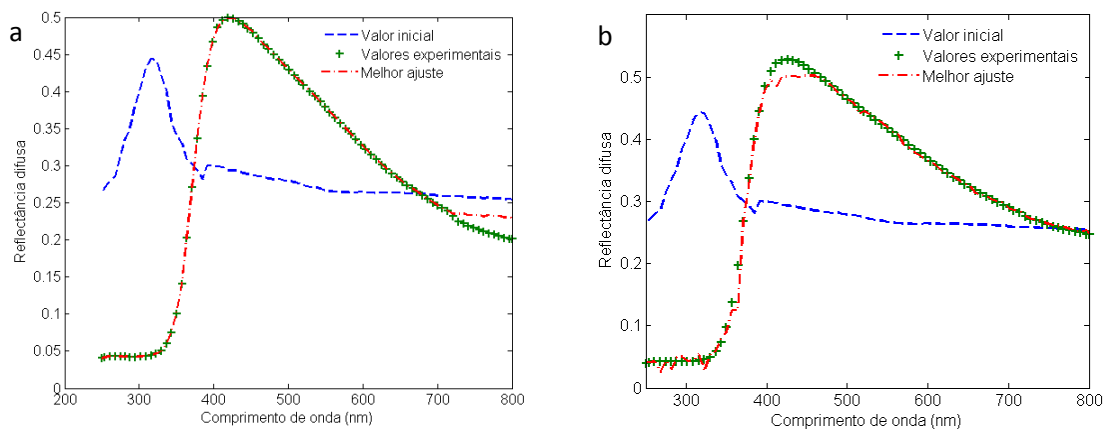


Figura 24 – Reflectância difusa determinada numericamente (a verde) medida experimentalmente (a azul) e ajuste efectuado usando o método SPG (a vermelho) para a amostra 1 (a) e para a amostra 2 (b). Efectuaram-se 50000 iterações sem atingir convergência.

Os gráficos da figura 25 descrevem o comportamento dos parâmetros que foram otimizados pela aplicação do método SPG. Em relação ao coeficiente de absorção, este apresenta um valor inferior ao inicial, para ambas as amostras (figura 25 (a)), sendo bastante irregular no caso da segunda amostra. Para esta, entre os 420 e os 446 nm, verifica-se que há um aumento deste coeficiente. Tal não seria de esperar, dadas as restrições impostas ao longo da execução do método. O índice de refração também demonstra um comportamento relativamente irregular e que se afasta muito do inicial (figura 25 (b)), nomeadamente para baixos comprimentos de onda (até 360 nm), em que toma valores entre 0,7 e 1,5, aumentando consideravelmente ao longo dos 50 nm seguintes, onde atinge o valor máximo (cerca de 6), decrescendo em seguida de um modo regular até atingir um valor próximo do inicial ( $n_c=2,63$ ) no caso da segunda amostra, e um valor ligeiramente mais baixo no caso da primeira ( $n_c=2,02$ ). Tal como já foi mencionado, este parâmetro também depende muito do tipo de estrutura cristalina em causa, assim como do tamanho dos grãos que compõem o filme e do próprio tipo de deposição efectuada. Assim, perante o desconhecimento do valor teórico desta variável para este caso, não é possível afirmar se o ajuste está, ou não, de acordo com o esperado. Por fim, os

coeficientes de dispersão (figura 25 (c)) também apresentam uma variação muito irregular, ao longo de todo o espectro. Neste caso, é necessário ter em atenção o tipo de deposição que foi efectuado e o tratamento térmico a que o filme foi sujeito. Estes factores irão interferir na morfologia do filme, na distância entre grãos, na sua regularidade e uniformidade. Assim, o tipo de dispersão envolvida poderá variar. Este ponto deveria ser estudado com maior profundidade, analisando a morfologia das amostras através de microscopia electrónica de varrimento (SEM), ou recorrendo a um microscópio de força atómica (AFM), por exemplo.

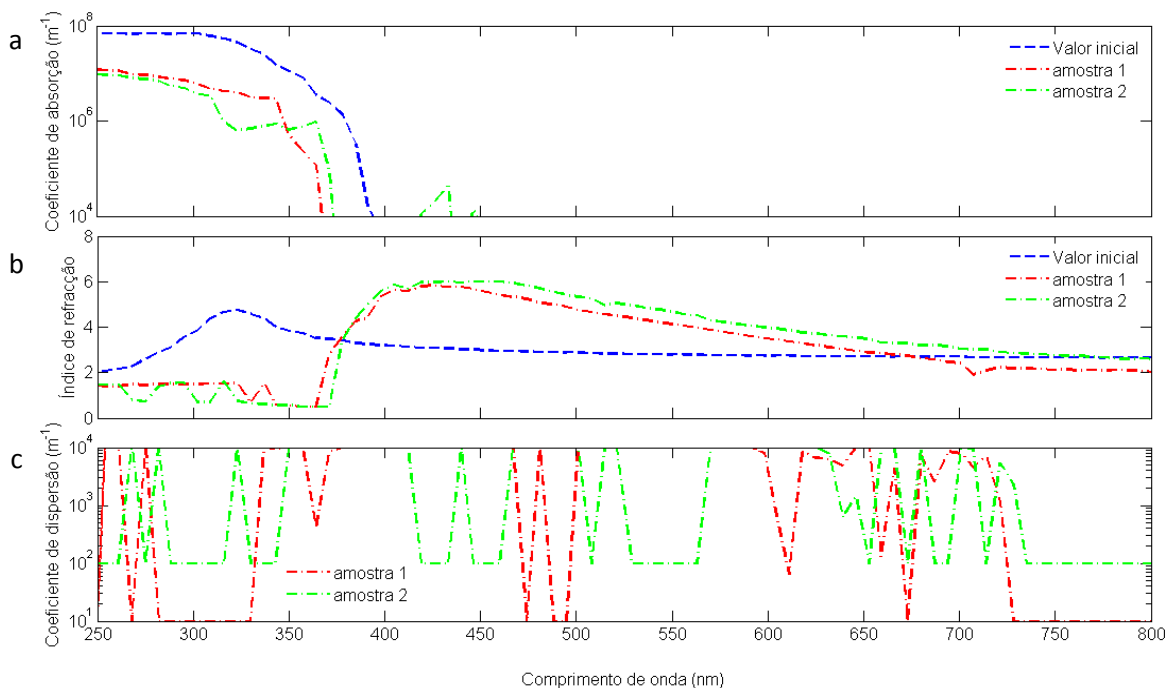


Figura 25 – Variação de (a) coeficiente de extinção, (b) índice de refração e (c) coeficiente de dispersão com o comprimento de onda da radiação incidente, para ambas as amostras. As linhas a tracejado representam os valores iniciais e as linhas com traço-ponto o melhor ajuste. Os resultados da amostra 1 e da amostra 2 apresentam-se a vermelho e a verde, respectivamente.

Em relação à espessura das amostras, o valor obtido após a aplicação do método é superior ao valor inicial em ambos os casos. Obteve-se uma espessura de 3590 nm e 3324 nm para a amostra 1 e 2, respectivamente.

O gráfico de Tauc, apresentado na figura 26, evidencia a dependência do coeficiente de absorção,  $k$ , com a energia de fóton incidente. O comportamento observado é muito irregular, contudo, efectuando um ajuste linear na região em que o coeficiente de absorção se aproxima de zero, é possível estimar a energia de hiato das amostras estudadas.

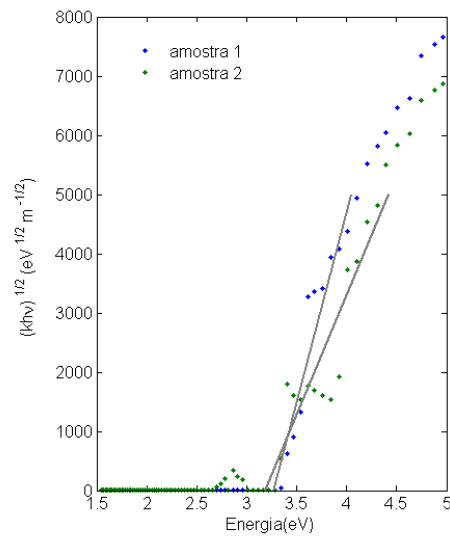


Figura 26 – Gráfico de Tauc para as duas amostras.

No caso da amostra 1, obteve-se uma energia de hiato de 3,27 eV, e para a amostra 2 uma energia de hiato de 3,18 eV. Estes valores estão muito próximos do que já foi reportado: uma energia de hiato de 3,2 eV para a estrutura anatase [5]. Embora os resultados estejam próximos, ainda se verifica uma diferença que não se pode desprezar. Aumentando o número de pontos em análise, o número de iterações do programa, e efectuando as alterações mencionadas no capítulo anterior, bem como uma análise mais aprofundada dos efeitos de cada restrição, prevê-se que estes valores se aproximem mais, dando mais credibilidade ao valor da energia de hiato obtido. Por outro lado, para se obter maior confiança em relação ao algoritmo desenvolvido, dever-se-ia proceder à análise de mais amostras, em primeira abordagem, com energias de hiato conhecidas, para se poder confirmar a aplicabilidade, e em segunda, partir para novos materiais semicondutores.

## 5. Conclusões

O estudo das propriedades ópticas de filmes finos opacos nem sempre se revela uma tarefa fácil. Nesse contexto, surgem diferentes métodos computacionais que permitem inferir quanto aos parâmetros estudados, entre os quais o Modelo de Kubelka-Munk. Este modelo tem sido adaptado ao longo do tempo, consoante as necessidades foram surgindo, sendo hoje em dia aplicável a filmes finos, opacos e de superfícies opticamente rugosas.

Ao longo deste ano de trabalho, foi desenvolvido de raiz um algoritmo computacional que implementou as equações inerentes ao método de Kubelka-Munk modificado para o tipo de amostras em causa, assim como dois métodos diferentes: um de análise de reflexão de luz – o modelo BRDF (função de distribuição bidireccional da reflectância) e outro de minimização de funções – o método SPG (gradiente espectral projectado). A execução deste algoritmo revelou ser uma tarefa algo complexa, em primeiro lugar devido aos conceitos teóricos que estão por trás, e a complexidade de algumas expressões e em segundo devido a determinadas incoerências que se encontraram na bibliografia, o que resultou em entraves por vezes difíceis de ultrapassar. Contudo, a tarefa acabou por se tornar compensadora, uma vez que os conhecimentos adquiridos, assim como os resultados a que se chegou foram muito motivadores.

Numa primeira fase pretendeu-se testar a validade do algoritmo, analisando dados de publicações e tentando confirmar os resultados referenciados. Embora não se tenha atingido a mesma solução, os resultados obtidos estão muito próximos do esperado. Até ao momento, o modelo apresenta falhas na gama em que a absorção se aproxima de zero, a qual constitui uma região de grande interesse para o cálculo da energia de hiato. Considera-se, contudo, que com a optimização do algoritmo, esta situação seja ultrapassada, e os objectivos propostos sejam atingidos.

Aplicando o algoritmo desenvolvido a duas amostras depositadas no laboratório, obtiveram-se valores de energia de hiato muito aproximados, de 3,27 eV e 3,18 eV, apesar da estimativa dos valores iniciais de  $n(\text{TiO}_2)$  e  $k(\text{TiO}_2)$  na fase anatase não estar correcta, e de a estimativa dos parâmetros  $\sigma_0$ ,  $\tau$  e  $h$  ser bastante grosseira. Esse facto é motivador para continuar a explorar este método, e aplicá-lo a outros casos de materiais semicondutores, para os quais o valor da energia de hiato ainda seja um parâmetro desconhecido.

Em termos de trabalho futuro, será de considerar a optimização o algoritmo para que este se torne mais rápido e fiável, aplicando outras técnicas de busca no método SPG, implementando outros modos de calcular os integrais e as derivadas. Também se deverão analisar os dados com maior precisão, efectuar um estudo mais adequado em relação ao índice de refacção, à espessura das amostras,  $\sigma_0$  e  $\tau$ . Estudar a influência do tipo de pasta usada, o tamanho das esferas e o tipo de deposição. Também terá interesse proceder-se a uma análise dos erros associados aos valores obtidos através do modelo, e a sensibilidade dos parâmetros que se analisaram. Por fim, estender a sua aplicação no estudo de materiais semicondutores diferentes, numa primeira fase, tendo conhecimento prévio dos parâmetros que se estão a analisar, e numa segunda, estudar materiais cuja energia de hiato seja ainda desconhecida.

## 6. Anexos

### 6.1. Coeficientes de Fresnel para Dois Meios Absorventes

Nesta secção efectua-se a dedução das equações dos coeficientes de Fresnel para a interface entre dois meios absorventes, conforme esquematizado na figura 27.

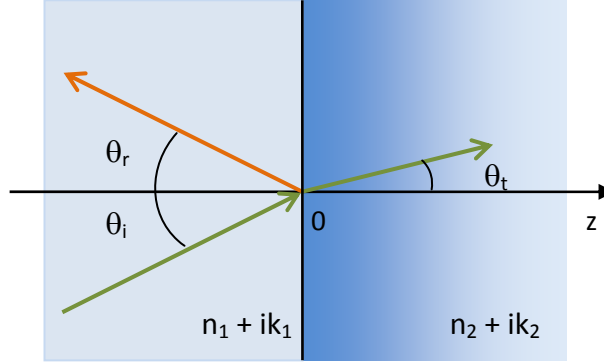


Figura 27 – Representação esquemática da reflexão e refração de uma onda electromagnética plana na fronteira entre dois meios absorventes. Adaptado de [19]

Considerando que os meios possuem índices de refração complexos  $n_1 = n_1 + ik_1$  e  $n_2 = n_2 + ik_2$ , a amplitude no plano de incidência e no plano perpendicular a este é, respectivamente, dada por:

$$A_{r\parallel} = -A_{i\parallel} \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad (\text{A.1})$$

e

$$A_{r\perp} = -A_{i\perp} \frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad (\text{A.2})$$

Por outro lado, a partir da lei de Snell obtém-se:

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \Rightarrow \sin \theta_t = \frac{n_1 + ik_1}{n_2 + ik_2} \sin \theta_i \quad (\text{A.3})$$

Usando a equação fundamental da trigonometria, e após alguma manipulação algébrica, obtém-se:

$$N \cos \theta_t = (N^2 - \sin^2 \theta_i)^{1/2} \equiv a - ib \quad (\text{A.4})$$

onde se considerou que  $N = \frac{n_2 + ik_2}{n_1 + ik_1}$ . Da equação (A.2) tem-se que

$$\frac{A_{r\perp}}{A_{i\perp}} = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} = -\frac{\sin \theta_i \cos \theta_t - \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin \theta_i \cos \theta_t + \sin \theta_t \cos \theta_i} \quad (\text{A.5})$$

Multiplicando e dividindo por N, chega-se à equação:

$$\frac{A_{r\perp}}{A_{i\perp}} = -\frac{(a - \cos \theta_i) - ib}{(a + \cos \theta_i) - ib} \quad (\text{A.6})$$

Substituindo nas equações (A.1) e (A.2), obtém-se:

$$r_{\perp} = \left( \frac{A_{r\perp}}{A_{i\perp}} \right) \left( \frac{A_{r\perp}}{A_{i\perp}} \right)^* = \frac{a^2 + b^2 + \cos^2 \theta_i - 2a \cos \theta_i}{a^2 + b^2 + \cos^2 \theta_i + 2a \cos \theta_i} \quad (\text{A.7})$$

Por outro lado, sabendo que  $\tan(\theta_i - \theta_t) = \sin(\theta_i - \theta_t)/\cos(\theta_i - \theta_t)$ , facilmente se obtém:

$$\frac{A_{r\parallel}}{A_{i\parallel}} = \frac{A_{r\perp} \cos(\theta_i + \theta_t)}{A_{i\perp} \cos(\theta_i - \theta_t)} = \frac{A_{r\perp} \cos \theta_i (a - ib) - \sin^2 \theta_i}{A_{i\perp} \cos \theta_i (a - ib) + \sin^2 \theta_i} \quad (\text{A.8})$$

Após alguma manipulação algébrica,

$$r_{\parallel} = \left( \frac{A_{r\parallel}}{A_{i\parallel}} \right) \left( \frac{A_{r\parallel}}{A_{i\parallel}} \right)^* = r_{\perp} \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \theta_i \tan \theta_i + \sin^2 \theta_i \tan^2 \theta_i}{a^2 + b^2 + 2a \sin \theta_i \tan \theta_i + \sin^2 \theta_i \tan^2 \theta_i} \quad (\text{A.9})$$

Em que  $a^2 + b^2$  corresponde à multiplicação da equação 29 pelo seu complexo conjugado e  $2a$  não é mais que a soma entre o número complexo e o seu conjugado. Estes cálculos foram efectuados directamente no MatLab.

## 6.2. Derivadas Parciais da Reflectância Difusa

Nesta secção apresentam-se as expressões obtidas para as derivadas de  $R_{cd}$  em função das variáveis em estudo.

- Derivada da reflectância difusa em ordem ao coeficiente de dispersão,  $S$ :

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial S} = \frac{(1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)(1 - r_{da}^b) \partial R_{KM} / \partial S}{(1 - r_{da}^b R_{KM})^2} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_{KM}}{\partial S} = & \frac{-r_{da}^s (\partial a / \partial S - \partial b / \partial S \coth(bSh) - b \partial \coth(bSh) / \partial S)(a + b \coth(bSh) - r_{da}^s)}{(a + b \coth(bSh) - r_{da}^s)^2} \\ & - \frac{(1 - r_{da}^s(a - b \coth(bSh)))(\partial a / \partial S + \partial b / \partial S \coth(bSh) + b \partial \coth(bSh) / \partial S)}{(a + b \coth(bSh) - r_{da}^s)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial a}{\partial S} = -\frac{K}{S^2} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial \coth(bSh)}{\partial S} = -\left( \frac{\partial b}{\partial S} Sh + bh \right) \text{csch}^2(bSh) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial b}{\partial S} = \frac{a}{2} \frac{\partial a}{\partial S} (a^2 - 1)^{-1/2} \quad (\text{A.14})$$

- Derivada da reflectância difusa em ordem à espessura da amostra,  $h$ :

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial h} = \frac{(1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)(1 - r_{da}^b) \partial R_{KM} / \partial h}{(1 - r_{da}^b R_{KM})^2} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_{KM}}{\partial h} = & \frac{r_{da}^s b (\partial \coth(bSh) / \partial h)(a + b \coth(bSh) - r_{da}^s)}{(a + b \coth(bSh) - r_{da}^s)^2} \\ & - \frac{(1 - r_{da}^s(a - b \coth(bSh)))(b \partial \coth(bSh) / \partial h)}{(a + b \coth(bSh) - r_{da}^s)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$



$$\frac{\partial \coth(bSh)}{\partial h} = -bS \operatorname{csch}^2(bSh) \quad (\text{A.17})$$

- Derivada da reflectância difusa em ordem ao coeficiente de extinção,  $K$ :

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial K} = \frac{(1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)(1 - r_{dd}^b) \partial R_{KM} / \partial K}{(1 - r_{dd}^b R_{KM})^2} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_{KM}}{\partial K} = & \frac{-r_{dd}^s(\partial a / \partial K - \partial b / \partial K \coth(bSh) - b \partial \coth(bSh) / \partial K)(a + b \coth(bSh) - r_{dd}^s)}{(a + b \coth(bSh) - r_{dd}^s)^2} \\ & - \frac{(1 - r_{dd}^s(a - b \coth(bSh)))(\partial a / \partial K + \partial b / \partial K \coth(bSh) + b \partial \coth(bSh) / \partial K)}{(a + b \coth(bSh) - r_{dd}^s)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial a}{\partial K} = \frac{1}{S} \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{\partial b}{\partial K} = \frac{a}{2} \frac{\partial a}{\partial K} (a^2 - 1)^{-1/2} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial K}{\partial k_c} = \frac{8\pi}{\lambda} \quad (\text{A.22})$$

- Derivada da reflectância difusa em ordem aos coeficientes de reflexão, usados nas expressões das derivadas parciais em ordem a  $n_c$  e  $k_c$  (equações 63 e 64):

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{cc}^f} = \frac{(r_{dd}^b - 1)R_{KM}}{1 - r_{dd}^b R_{KM}} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{cd}^f} = 1 + \frac{(r_{dd}^b - 1)R_{KM}}{1 - r_{dd}^b R_{KM}} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{dd}^b} = \frac{R_{KM}^2(1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)(1 - r_{dd}^b) - (1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)R_{KM}(1 - r_{dd}^b R_{KM})}{(1 - r_{dd}^b R_{KM})^2} \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{\partial R_{cd}}{\partial r_{dd}^s} = \frac{(1 - r_{cd}^f - r_{cc}^f)(1 - r_{dd}^b) \partial R_{KM} / \partial r_{dd}^s}{(1 - r_{dd}^b R_{KM})^2} \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{\partial R_{KM}}{\partial r_{dd}^s} = \frac{1 - r_{dd}^s(a - b \coth(bSh)) - (a - b \coth(bSh))(a + b \coth(bSh) - r_{dd}^s)}{(a + b \coth(bSh) - r_{dd}^s)^2} \quad (\text{A.27})$$

### 6.3. Fluxogramas dos algoritmos spg e ls

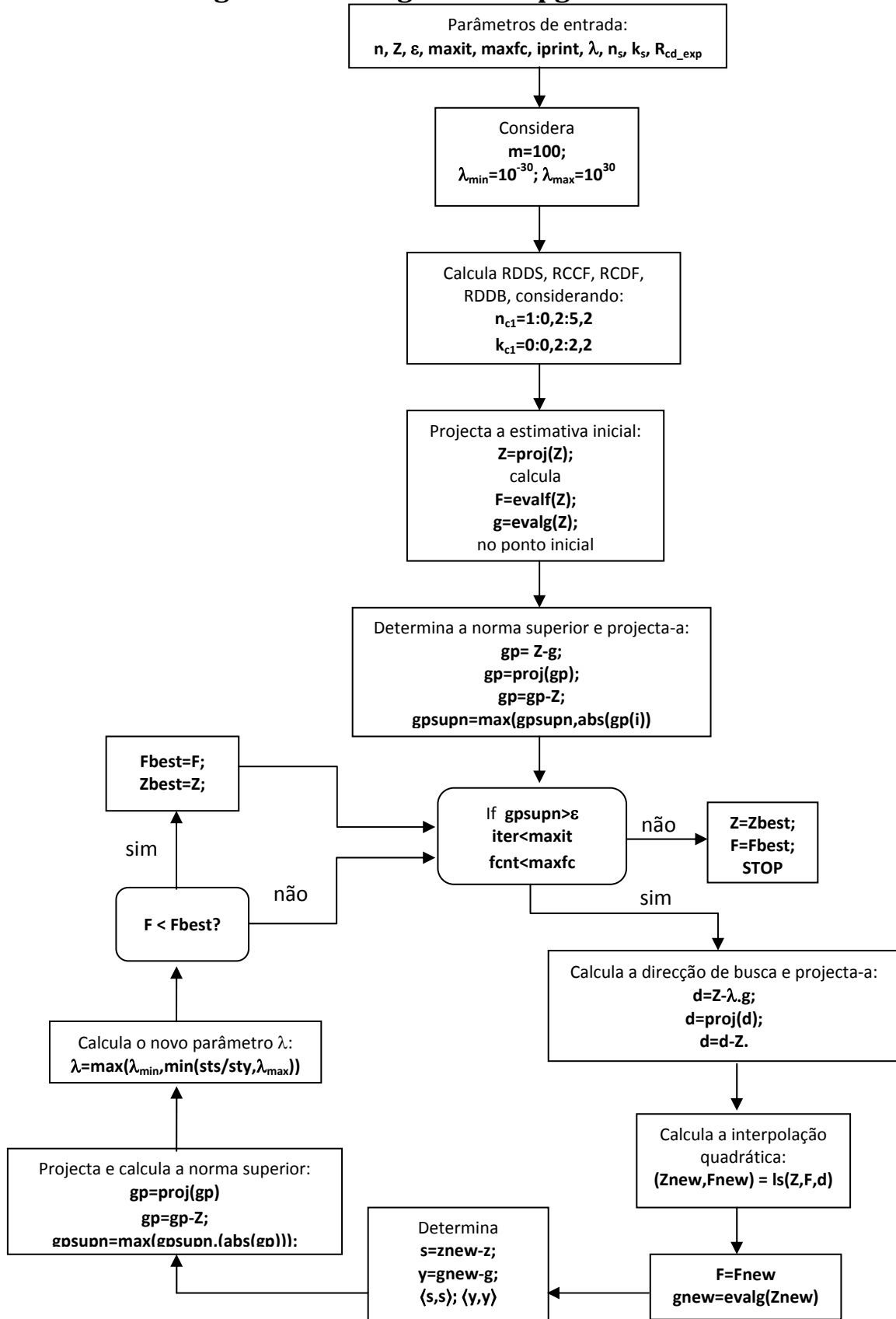


Figura 28 – Fluxograma associado ao algoritmo spg.

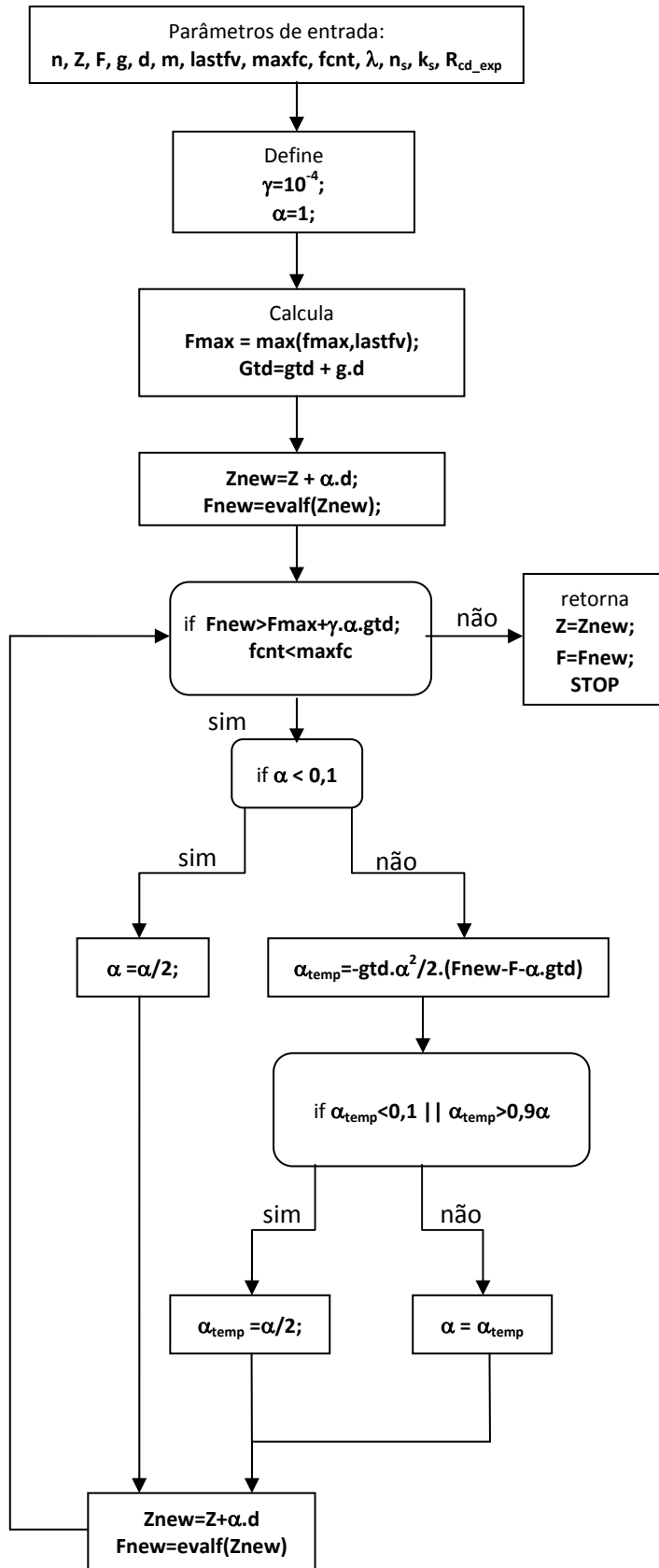


Figura 29 – Fluxograma associado ao algoritmo Is.

## 7. Referências

1. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed. 2007: Wiley Interscience (John Wiley & Sons, Inc.).
2. Gerthsen, C., Kneser, and H. Vogel, *Física*. 2ª ed. 1998: Fundação Calouste Gulbenkian.
3. Nelson, J., *The Physics of Solar Cells*. 2003, UK: Imperial College Press.
4. Rath, C., et al., *Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009. **42**: p. 6.
5. Hossain, F.M., et al., *Optical properties of anatase and rutile titanium dioxide: Ab initio calculations for pure and anion-doped material*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(7): p. 1820-1828.
6. Flory, F.R., *Thin Films for Optical Systems*. Optical Engineering. Vol. 49. 1995, New York: Marcel Dekker, Inc.
7. Pighini, C., *Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée*, in *Sciences* 2006, Université de Bourgogne.
8. Tanemura, S., et al., *Fabrication and characterization of anatase/rutile-TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering: a review*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005. **6**(1): p. 11-17.
9. Znaidi, L., et al., *A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO<sub>2</sub> powders and their use as photocatalysts*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(5-6): p. 811-825.
10. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
11. Baraton, M.-I. and L. Merhari, *Surface chemistry of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**: p. 1399-1404.
12. Aliev, A.E. and H.W. Shin, *Nanostructured materials for electrochromic devices*. Solid State Ionics, 2002. **154**: p. 425-431.
13. Dinh, N.N., et al., *Electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method*. Thin Solid Films, 2003. **423**(1): p. 70-76.
14. Murphy, A.B., *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(14): p. 1326-1337.
15. Shanthi, E., et al., *Electrical and Optical-Properties of Undoped and Antimony-Doped Tin Oxide-Films*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(12): p. 6243-6251.
16. Hasan, M.M., et al., *Effects of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films*. International Journal of Natural Sciences and Engineering, 2008. **1**(2).
17. Fujiwara, H., *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. 2007: John Wiley & Sons Ltd.
18. Murphy, A.B., *Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(16): p. 3571-3581.
19. Wendlandt, W.W. and H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*. 1966, New York: Interscience (Wiley Interscience).
20. Murphy, A.B., *Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements*. Applied Optics, 2007. **46**(16): p. 3133-3143.
21. Jenkins, F. and H. White, *Fundamentals of Optics*. 3rd ed. 1957: McGraw-Hill Book Company, Inc.
22. Vargas, W.E., D.E. Azofeifa, and N. Clark, *Retrieved optical properties of thin films on absorbing substrates from transmittance measurements by application of a spectral projected gradient method*. Thin Solid Films, 2003. **425**(1-2): p. 1-8.

23. Vargas, W.E., et al., *Optical and electrical properties of hydrided palladium thin films studied by an inversion approach from transmittance measurements*. Thin Solid Films, 2006. **496**(2): p. 189-196.
24. Burgers, A.R., *Optical measurement on transparent sheet- and sandwich samples: determining the optical properties  $n(\lambda)$  and  $k(\lambda)$  from reflection and transmission measurements*. 2001, ECN - R.
25. Saunderson, J.L., *Calculation of the color of pigmented plastics*. Journal of the Optical Society of America, 1942. **32**(12): p. 727-736.
26. van Gemert M. J. C., Welch A. J., and S.W. M., *Tissue optics for a slab geometry in the diffusion approximation*. Lasers Mater. Sci., 1987. **2**.
27. Poirier, G., *Human Skin Modelling and Rendering*, in Computer Science. 2003, Waterloo University.
28. Sardar, D.K. and L.B. Levy, *Comparative evaluation of absorption coefficients of KCl:Eu<sup>2+</sup> and CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> using a spectrophotometer and an integrating sphere*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(3): p. 1759-1762.
29. Yang, L. and R.D. Hersch, *Kubelka-Munk model for imperfectly diffuse light distribution in paper*. Journal of Imaging Science and Technology, 2008. **52**(3): p. -.
30. Orel, Z.C., M.K. Gunde, and B. Orel, *Application of the Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints*. Progress in Organic Coatings, 1997. **30**(1-2): p. 59-66.
31. Nayar, S.K., K. Ikeuchi, and T. Kanade, *Surface Reflection - Physical and Geometrical Perspectives*. Ieee Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1991. **13**(7): p. 611-634.
32. Beckmann, P. and A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*. 1987, Norwood: Artech House.
33. Kubelka, P., *New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials .1*. Journal of the Optical Society of America, 1948. **38**(5): p. 448-457.
34. Kubelka, P. and F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Z. Tech. Phys. (Leipzig), 1931. **12**: p. 593-601.
35. Vargas, W.E., *Inversion methods from Kubelka-Munk analysis*. Journal of Optics a-Pure and Applied Optics, 2002. **4**(4): p. 452-456.
36. Vargas, W.E. and G.A. Niklasson, *Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory*. Applied Optics, 1997. **36**(22): p. 5580-5586.
37. Hecht, E., *Óptica*. 3ª ed, ed. F.C. Gulbenkian. 2002.
38. Ferreira, M., *Óptica e Fotónica*. 1ª ed, ed. Lidel. 2003.
39. Bohren, C.F., *Applicability of Effective-Medium Theories to Problems of Scattering and Absorption by Nonhomogeneous Atmospheric Particles*. Journal of the Atmospheric Sciences, 1986. **43**(5): p. 468-475.
40. He, X.D., et al., *A Comprehensive Physical Model for Light-Reflection*. Siggraph 91 Conference Proceedings, 1991. **25**: p. 175-186.
41. Spiegel, M.R., S. Lipschutz, and J. Liu, *Mathematical Handbook of Formulas and Tables*. 3rd ed. 2009: McGraw-Hill.
42. Birgin, E.G., J.M. Martinez, and M. Raydan, *Nonmonotone spectral projected gradient methods on convex sets*. Siam Journal on Optimization, 2000. **10**(4): p. 1196-1211.
43. Yu, Z.S., *Solving bound constrained optimization via a new nonmonotone, spectral projected gradient method*. Applied Numerical Mathematics, 2008. **58**(9): p. 1340-1348.
44. Crema, A., M. Loreto, and M. Raydan, *Spectral projected subgradient with a momentum term for the Lagrangean dual approach*. Computers & Operations Research, 2007. **34**(10): p. 3174-3186.

45. Raydan, M., *The Barzilai and Borwein gradient method for the large scale unconstrained minimization problem*. Siam Journal on Optimization, 1997. **7**(1): p. 26-33.
46. Dai, Y.H., J.Y. Yuan, and Y.X. Yuan, *Modified two-point stepsize gradient methods for unconstrained optimization*. Computational Optimization and Applications, 2002. **22**(1): p. 103-109.
47. Bonettini, S., R. Zanella, and L. Zanni, *A scaled gradient projection method for constrained image deblurring*. Inverse Problems, 2009. **25**(1): p. -.
48. Bello, L. and M. Raydan, *Convex constrained optimization for the seismic reflection tomography problem*. Journal of Applied Geophysics, 2007. **62**(2): p. 158-166.
49. Birgin, E.G. *TANGO project (Trustable Algorithms for Nonlinear General Optimization)*. 2008 [cited 01.12.2009]; Available from: <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/tango/index.php>.
50. Grippo, L., F. Lampariello, and S. Lucidi, *A Nonmonotone Line Search Technique for Newton Method*. Siam Journal on Numerical Analysis, 1986. **23**(4): p. 707-716.
51. Birgin, E.G., J.M. Martinez, and M. Raydan, *Algorithm 813: SPG - Software for convex-constrained optimization*. Acm Transactions on Mathematical Software, 2001. **27**(3): p. 340-349.
52. Dennis, J.E.J. and R.B. Schnabel, *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations*, ed. C.I.A. Mathematics. Vol. 16. 1996: SIAM.
53. Ito, S., et al., *Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%*. Thin Solid Films, 2008. **516**(14): p. 4613-4619.
54. SOPRA. <http://www.sopra-sa.com/metrology-tools-manufacture.php>. 2006 [cited 29.Outubro.2009].